

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

PAR **Emilie MARMOIS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

Étude photophysique de nouveaux systèmes moléculaires fonctionnels basés sur les styrylpyridines

Soutenue le 24 Octobre 2008

Après avis de :

M. Eric VAUTHEY,
M. Alain FORT,

Professeur à l'Université de Genève
Directeur de Recherche au CNRS

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Jean-Pierre DESVERGNE,
M. Frédéric FAGES
M. Jean OBERLE,
M. Gediminas JONUSAUSKAS,
M. René LAPOUYADE

Directeur de Recherche au CNRS
Professeur à l'Université d'Aix-Marseille 2
Professeur à l'Université Bordeaux 1
Chargé de Recherche au CNRS
Directeur de Recherche au CNRS

Président
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Membre invité

A mes parents.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne. Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont porté un intérêt à mon travail et m'ont soutenue durant ces trois années.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jean-Marie Turllet et M. Eric Freysz, directeurs successifs du CPMOH, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je voudrais également remercier M. Alain Fort et M. Eric Vauthey d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que M. Jean-Pierre Desvergne et M. Frédéric Fagès d'avoir bien voulu prendre part à mon jury de soutenance. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. René Lapouyade, que j'ai rencontré lors de mon stage de Master 1 et que j'ai eu la joie de retrouver dans mon jury ; je le remercie pour sa lecture approfondie de mon manuscrit et pour ses remarques précieuses.

Je tiens à remercier ensuite mon directeur de thèse, Gediminas Jonusauskas, qui m'a accordé sa confiance et m'a permis d'effectuer cette thèse dans les meilleures conditions. Au cours de ces trois années, il s'est montré toujours disponible et à l'écoute. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Merci également à tous les autres membres du groupe GPSM : Jean Oberlé, qui malgré un emploi du temps plus que chargé, a toujours été présent ; Christine Grauby et Emmanuel Abraham pour leur bonne humeur ; Jérôme et Sébastien, le duo de choc, contre qui j'ai mené une guerre sans merci pour le partage de la manip. Je remercie de même Daniel Blaudez, Jean-Marie Turllet et Eric Freysz.

Je n'oublie pas l'ensemble des personnels administratifs et techniques, qui se sont toujours montrés efficaces et disponibles.

J'ai eu le plaisir au cours de ces trois années d'enseigner à Bordeaux¹ en tant que monitrice. A ce titre, je remercie tous les enseignants avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir, ainsi que les techniciens des laboratoires de Travaux Pratiques pour leur aide précieuse.

Je tiens à souhaiter bonne chance à Pini, tout fraîchement arrivée dans l'équipe et qui

a la charge d'assurer la "relève".

Une pensée toute particulière à tous les thésards, post-docs et assimilés, avec qui j'ai passé d'excellents moments pendant ces trois années: Nico, Fanny, Gilles, David, les deux Matthieu(s), Bruno, Sébastien, Hélène, Marine, Stéphane, Vivien, Jean-Baptiste, Louis, Yann, Julien, Pierre, François et tous les autres. Merci pour votre bonne humeur. Je n'oublierai pas nos discussions et blagues échangées dans la salle de pause, au Haut-Carré ou encore au Carpe-Diem du vendredi. Bonne route à vous tous!

Un grand merci à ma famille d'avoir toujours été présente pour moi.

Enfin, un merci tout particulier à Adrien, pour son amour et son soutien de tous les jours.

Pessac, le 18 novembre 2008.
Emilie MARMOIS.

Table des matières

I	Introduction générale	15
II	Dispositifs expérimentaux : spectroscopie stationnaire et femtoseconde	21
1	Spectroscopie stationnaire	23
1.1	Absorption stationnaire	23
1.2	Emission stationnaire	23
1.3	Rendements quantiques de fluorescence	25
1.4	Rendements quantiques d'isomérisation	26
1.5	Provenance des molécules étudiées	28
1.6	Calculs de chimie quantique	29
2	Spectroscopie résolue en temps	31
2.1	Description de la source laser	31
2.1.1	Oscillateur femtoseconde	31
2.1.1.1	Le milieu amplificateur	32
2.1.1.2	Le blocage de modes	33
2.1.1.3	Caractéristiques des impulsions en sortie de l'oscillateur	33
2.1.2	Amplification des impulsions	34
2.1.2.1	Principe du CPA ("chirped pulse amplification")	34
2.1.2.2	L'étireur	35
2.1.2.3	L'amplificateur multi-passages	35
2.1.2.4	La compression	35
2.1.2.5	Caractéristiques des impulsions en sortie de l'amplificateur	35
2.2	Le générateur paramétrique optique	37
2.3	Les sommateurs de fréquences	39
2.4	Fluorescence picoseconde	40
2.4.1	Fluorescence résolue en temps à l'angle magique	40
2.4.2	Anisotropie de fluorescence	41
2.5	Absorption transitoire femtoseconde	43
2.5.1	Principe de fonctionnement	43

2.5.2	Montage expérimental	43
2.6	Résolution des équations de taux	45
2.6.1	Modèle à un niveau	46
2.6.2	Modèle à deux niveaux	47

III Photophysique des dérivés de styrylpyridine avec différents substituants donneurs 49

1	Propriétés de met-couronneSP	53
1.1	Spectroscopie stationnaire	54
1.1.1	Etude des formes spectrales des bandes d'absorption et de fluorescence stationnaires	54
1.1.2	Influence de la nature du solvant	55
1.2	Absorption transitoire	58
1.3	Rendements quantiques d'isomérisation	62
1.4	Schéma de relaxation de la molécule met-couronneSP	65
1.5	Fluorescence résolue en temps	66
1.5.1	Mesure d'une décroissance bi-exponentielle de la fluorescence	66
1.5.2	Mesure du déclin de fluorescence en fonction de la température	68
1.6	Conclusion	71
2	Dérivé de styrylpyridine avec un thiophène 73	73
2.1	Etude par spectroscopie stationnaire	73
2.1.1	Etude des formes spectrales des bandes d'absorption et de fluorescence stationnaires	73
2.1.2	Influence de la nature du solvant	74
2.1.2.1	Comportement photophysique de met-DMATPE dans les solvants aprotiques	75
2.1.2.2	Comportement photophysique du met-DMATPE dans les alcools	77
2.1.3	Etude du rendement quantique de fluorescence en fonction de la viscosité du solvant	78
2.2	Etude de la fluorescence résolue en temps	79
2.2.1	Mesure des durées de vie de fluorescence	79
2.2.2	Durées de vie et rendements quantiques de fluorescence	79
2.2.3	Etude des temps de décroissance de la fluorescence en fonction de la température	81
2.3	Etude par absorption transitoire	84
2.3.1	Etude spectrale de l'absorption transitoire	84
2.3.2	Cinétiques des états transitoires	88
2.4	Schéma réactionnel de la molécule met-DMATPE	89

2.5 Conclusion	91
--------------------------	----

IV La molécule de styrylpyridine avec couronne : une molécule fonctionnalisée 93

1 Un dérivé de styrylpyridine fonctionnalisé	97
1.1 Principe de fonctionnement	97
1.1.1 Conception d'un complexe à transfert de charge ditopique	97
1.1.2 Description de la molécule couronneSP	98
1.2 Etude des propriétés de complexation par spectroscopie stationnaire	99
1.2.1 Modifications des propriétés d'absorption et de fluorescence stationnaires lors de la complexation	99
1.2.2 Détermination des stœchiométries et des constantes de complexation	101
1.3 Conclusion	107
2 Investigation par la méthode de fluorescence	109
2.1 Mesure des temps de réorientation	109
2.2 La théorie de Langevin-Einstein	112
2.2.1 Le modèle de Langevin-Einstein	112
2.2.2 L'anisotropie	113
2.2.3 Relation entre anisotropie et fonction de corrélation des vitesses angulaires	114
2.3 Analyse des temps de réorientation de nos complexes à partir du modèle de Langevin	114
2.4 Analyse des temps de réorientation de nos complexes à partir du modèle de Stokes-Einstein-Debye	118
2.5 Conclusion	120

V Le transfert d'énergie intramoléculaire dans les dérivés de styrylpyridine 123

1 Théorie sur le transfert d'énergie	127
1.1 Mécanisme de Dexter	127
1.1.1 Principe de l'interaction d'échange	127
1.1.2 Constante de vitesse de transfert	128
1.2 Mécanisme de Förster	128
1.2.1 Principe de l'interaction coulombienne	128
1.2.2 Constante de vitesse de transfert	130
1.3 Förster ou Dexter ?	131

2	Transfert d'énergie modulable	133
2.1	Conception moléculaire	134
2.2	Spectroscopie stationnaire	135
2.3	Investigation par la méthode de fluorescence	137
2.3.1	Fluorescence stationnaire	137
2.3.1.1	Etudes des spectres stationnaires	137
2.3.1.2	Calcul du rendement de transfert d'énergie à partir des spectres stationnaires	138
2.3.2	Fluorescence résolue en temps	140
2.4	Mesures d'absorption transitoire	141
2.4.1	Description des spectres d'absorption transitoire	141
2.4.2	Etudes des cinétiques d'absorption transitoire	143
2.4.3	Calcul de la constante de temps et de l'efficacité du transfert d'énergie intramoléculaire	143
2.5	Discussion	144
2.5.1	Discussion sur les rendements quantiques de transfert d'énergie.	144
2.5.2	Discussion sur le mécanisme du transfert d'énergie.	145
2.5.3	Discussion sur les spectres de fluorescence stationnaires.	146
2.6	Conclusion	147
VI	Approche vers le stockage d'énergie et la spintronique	149
1	Les complexes avec Cuivre(I) ou Argent(I)	153
1.1	Etude des réactions de complexation	154
1.1.1	Réaction de complexation de SPhenan avec Ba^{2+}	154
1.1.1.1	Formation d'un complexe sandwich	154
1.1.1.2	Réaction de cyclisation	155
1.1.2	Réaction de complexation de la molécule cyclisée avec Cuivre(I)/Argent(I)	158
1.1.2.1	Complexation de B avec Cuivre(I)	158
1.1.2.2	Complexation de B avec Argent(I)	159
1.1.3	Décoordination du cation Ba^{2+} dans les complexes C et D	159
1.2	Mise en évidence d'un équilibre entre les états singulet et triplet des complexes C et D	161
1.2.1	Mesure des spectres de fluorescence stationnaire à température ambiante	161
1.2.2	Mesure des spectres de fluorescence stationnaire à basse température	162
1.3	Fluorescence résolue en temps	163
1.3.1	Mesure des durées de vie	163
1.3.2	Discussion sur la durée de vie du complexe C	164
1.4	Conclusion	165

2	Les complexes avec Fer(II)	167
2.1	Les complexes basés sur un ion Fer(II) lié à deux bipyridines substitués . .	168
2.1.1	Le bloc moléculaire de base : la molécule de bipyridine substituée .	168
2.1.2	Complexation de SbiP avec Fer(II)	168
2.2	Mise en évidence des propriétés de transition de spin	171
2.2.1	Théorie sur la transition de spin	171
2.2.2	Fluorescence résolue en temps	173
2.2.3	Mesures d'absorption transitoire	173
2.3	Complexation de 2SbiP : $1Fe^{2+}$ avec Ba^{2+}	176
2.3.1	Assemblage de composés supramoléculaires basés sur Fer(II)	177
2.3.2	Microscopie à force atomique (AFM)	178
2.3.3	Visualisation des complexes 2SbiP : $1Fe^{2+}$: $1Ba^{2+}$	178
2.4	Conclusion	181
VII	Conclusion générale	183

Première partie

Introduction générale

DEPUIS une vingtaine d'années, la synthèse et l'étude de nouveaux composés organiques à transfert de charge photoinduit ont fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique [1], [2]. En effet, les applications des molécules à transfert de charge sont nombreuses et interviennent dans des domaines aussi larges et variés que l'optique non-linéaire [3], [4], l'opto-électronique [5], le traitement et le stockage de l'information [6], la collecte et le transfert d'énergie [7]. Il est primordial de connaître précisément les propriétés photophysiques et photochimiques d'un composé à transfert de charge intramoléculaire afin de pouvoir exploiter son potentiel. Pour les étudier, une des approches possibles est l'utilisation de la spectroscopie.

La spectroscopie peut grossièrement être définie comme l'étude des interactions entre la lumière et la matière. Plus précisément, l'objet de la spectroscopie moléculaire est l'étude du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par une substance formée de molécules, ce qui permet d'expliquer nombre de phénomènes qui nous entourent en permanence. En particulier, elle offre d'innombrables possibilités d'observation et de compréhension de phénomènes physiques et chimiques. Par exemple, elle nous permet de déterminer les mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une réaction chimique, elle nous montre comment l'énergie se propage au sein d'une molécule, elle permet de mettre en évidence le comportement photophysique d'une molécule et les mouvements de ses différents groupements... Dans certains cas, une description "stationnaire" d'un système à partir de techniques spectroscopiques s'avère suffisante, par exemple pour la mise en évidence de réactions de complexation. L'étude et la comparaison des spectres initiaux et finaux vont nous permettre de dire si oui ou non la réaction a eu lieu. Cependant, une description de l'évolution d'un système "dans le temps" est parfois nécessaire, par exemple afin de révéler les niveaux énergétiques mis en jeu lors de la relaxation du système. L'absorption de la lumière par un système moléculaire organique est suivie d'une série de processus photophysiques et photochimiques en compétition. Ces processus peuvent être multiples, et avoir lieu sur des échelles de temps très courtes pouvant atteindre l'échelle de la femtoseconde (10^{-15} s). L'observation directe de ces mécanismes requiert donc des techniques de spectroscopie ultra-rapide, nécessitant l'utilisation de sources lasers impulsives, de picosecondes, voire femtosecondes.

L'objet de cette thèse est l'étude de nouveaux systèmes moléculaires à transfert de charge photoinduit. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à la compréhension et l'optimisation de nouveaux systèmes moléculaires fonctionnels.

Tout d'abord, notre étude s'est portée sur la compréhension des processus physiques fondamentaux de nouveaux systèmes à transfert de charge intramoléculaire, notamment sur le rôle des différents états électroniques sur les mécanismes de transformation et de relaxation (états excités, états twistés, mécanisme "loose-bolt", transfert et déplacement de charge,...) en fonction de la force du donneur (D) et de l'accepteur (A) de charge et des propriétés de l'environnement. Plus précisément, nous avons étudié la photodynamique de composés moléculaires dérivés du styrylpyridine (cf. Fig. 1). Afin d'exalter les effets dus au transfert de charge, notre intérêt s'est tout d'abord porté sur l'étude des composés méthylés

possédant un fort accepteur de charge (cation de méthylpyridinium). Il s'agit de molécules constituées d'une chaîne éthylénique souple $-C=C-$ reliant une pyridine à un groupement phényl sur lesquels ont été greffés différents groupements donneurs, de force variable. Ainsi, à partir de la molécule de styrylpyridine (**SP**) déjà largement étudiée dans le passé [8], [9], [10], [11], [12] nous pouvons faire varier la force du donneur par substitution, en remplaçant le phényl par un groupement diméthoxyphényl (**DMOSP**), diméthylaminophényl (**DMASP**) et diméthylaminothiophène (**DMATPE**), ayant une force du donneur croissante.

La fonctionnalisation peut être obtenue par le greffage de macrocycles oxopolyétheriques qui peuvent associer des cations métalliques. Les différentes possibilités de complexation de ces systèmes (nature et localisation des cations dans le système qui peut être isolé ou formé de plusieurs complexes auto-assemblés) présentent des réponses optiques et électroniques spécifiques, ce qui confère par conséquent à nos systèmes des propriétés spécifiques. Le greffage d'un éther-couronne contenant cinq oxygènes (**couronneSP**) sur une molécule de styrylpyridine donne à une telle molécule des propriétés de complexation et donc de reconnaissance cationique qui ont suscité notre intérêt puisqu'elle est capable de coordonner des ions alcalins et alcalino-terreux au cœur de la couronne et des métaux de transition et des métaux lourds sur l'azote de la pyridine.

Ensuite, des propriétés de réception et de transfert d'énergie ont été mises en évidence dans des systèmes dérivés du styrylpyridine. Nos études ont montré l'existence d'un transfert d'énergie intramoléculaire dans des systèmes bi-chromophoriques asymétrisés par une complexation partielle des éther-couronnes par des ions alcalins ou alcalino-terreux. De tels systèmes ont été étudiés avec différents "espaceurs", à savoir une fonction alkyl (**BisSPa**), ou bien un cycle aromatique substitué en position ortho (**BisSPb**), meta (**BisSPc**) ou para (**BisSPd**).

De plus, des systèmes bichromophoriques à métaux de transition ont pu être assemblés. D'une part, des styrylphénanthrolines associés par des ions Cuivre(I) ou Argent(I) montrent des propriétés de transfert d'énergie et peuvent être fonctionnalisés en "réservoir d'énergie". D'autre part, des complexes organométalliques à transition de spin formés de deux styrylbipyridines avec un éther-couronne (**SbiP**) associés avec un métal de transition, dans notre cas Fer(II), possédant des propriétés de transition de spin commutables par voie optique ont pu être assemblés.

Le plan de cette thèse est le suivant. Dans la partie II, nous détaillerons les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. Après un rapide rappel des techniques de spectroscopie stationnaire UV-Visible, nous présenterons les dispositifs d'émission et d'absorption résolues en temps (caméra à balayage de fente et expériences d'absorption transitoire). Enfin, nous verrons comment les cinétiques mesurées par ces expériences résolues en temps peuvent être modélisées afin d'extraire les durées de vie des différents états.

Dans une troisième partie, nous étudierons les processus photophysiques des dérivés de styrylpyridines méthylés avec différents donneurs de charge que sont **met-DMOSP**,

met-couronneSP et met-DMATPE .

Puis, dans une quatrième partie, nous verrons plus en détail les systèmes “fonctionnalisés” avec l’étude de la molécule **couronneSP**, de ses propriétés de complexation et de reconnaissance cationique.

Les applications pour la collecte et le transfert d’énergie seront discutées dans la partie V avec l’étude de systèmes bi-chromophoriques asymétrisés.

Enfin, la sixième et dernière partie sera consacrée à la présentation des perspectives dans le domaine du stockage d’énergie et de la spintronique, avec la présentation de résultats préliminaires obtenus lors de l’étude de complexes avec des métaux de transition. Seront d’abord présentés les systèmes avec Cuivre(I) et Argent(I) montrant un allongement de la durée de vie de luminescence grâce à un transfert d’énergie entre l’état singulet et l’état triplet excité, puis les systèmes avec Fer(II) et leurs propriétés de transition de spin.

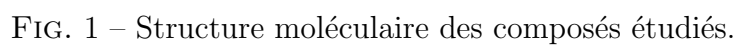


FIG. 1 – Structure moléculaire des composés étudiés.

Deuxième partie

Dispositifs expérimentaux :
spectroscopie stationnaire et
femtoseconde

Chapitre 1

Spectroscopie stationnaire

1.1 Absorption stationnaire

En spectroscopie électronique, une molécule plongée dans un rayonnement électromagnétique peut absorber une fraction d'énergie lumineuse et passer d'un état fondamental stable à un état excité, de plus haute énergie, et donc instable. L'absorbance ou densité optique (D.O.) mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. La D.O. à la longueur d'onde λ est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$D.O.(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (1.1)$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse de l'impulsion arrivant sur l'échantillon, $I(\lambda)$ l'intensité mesurée en sortie après traversée du milieu. ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) à la longueur d'onde considérée, l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée (en cm) et c est la concentration molaire de la solution (en $mol \cdot l^{-1}$).

Les spectres d'absorption de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 5G UV-Vis-NIR (Varian) et dans des cellules en silice de 1 centimètre d'épaisseur (cf. Fig. 1.1). Leur concentration était typiquement de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$.

1.2 Emission stationnaire

La luminescence est l'émission de lumière par une substance à partir des états électroniques excités. Ce retour à l'état fondamental se produit à une longueur d'onde plus grande que la longueur d'onde absorbée (effet Stokes). Si le système émet de la lumière à partir d'un état excité singulet (spin total S égal à zéro), on parle de fluorescence. S'il émet à partir d'un état excité triplet (spin total S égal à 1), c'est la phosphorescence. Le spectre d'émission de fluorescence ou de phosphorescence représente l'intensité d'émission d'une molécule aux différentes longueurs d'onde pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Nous avons mesuré les spectres d'émission stationnaire de nos molécules en utilisant un

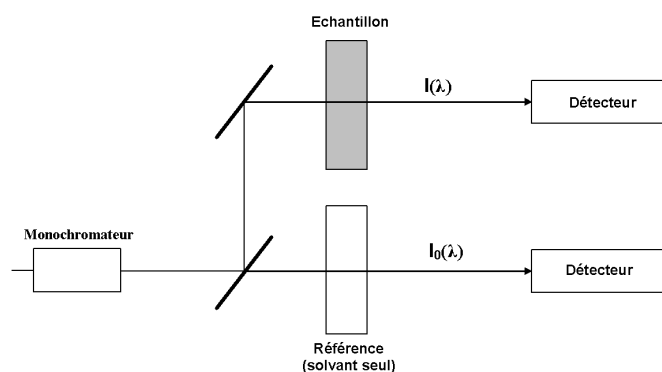


FIG. 1.1 – Dispositif expérimental pour la mesure de D.O : schéma de fonctionnement du spectromètre d'absorption.

spectrofluorimètre Fluorolog (Jobin-Yvon) ayant une géométrie à 90 degrés (cf. Fig. 1.2). La longueur d'onde d'excitation choisie correspond au maximum de la bande d'absorption des échantillons. Le monochromateur de détection balaie les longueurs d'onde pour mesurer le spectre. La correction du spectre d'émission par rapport à la sensibilité spectrale du détecteur s'effectue grâce à une option du logiciel de pilotage. Là encore, leur concentration était typiquement de $5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

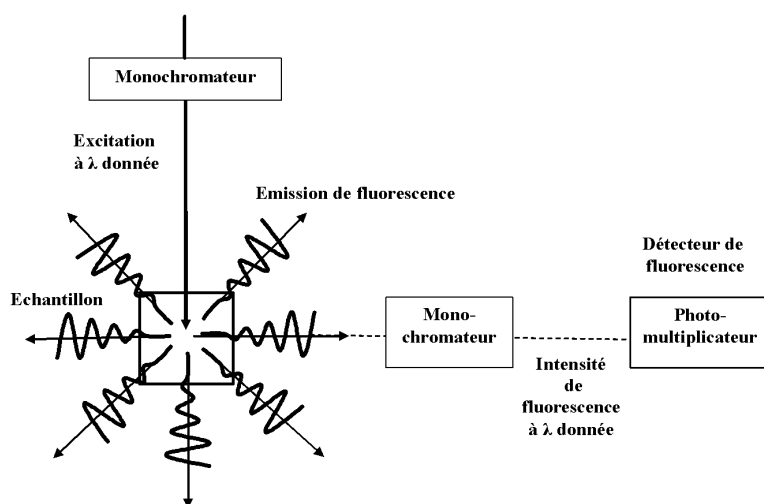


FIG. 1.2 – Dispositif expérimental pour la mesure de fluorescence : schéma de fonctionnement du spectrofluorimètre.

1.3 Rendements quantiques de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence Φ_{fluo} est le rapport du nombre de photons émis par fluorescence sur le nombre de photons absorbés par l'échantillon. En d'autres termes, le rendement quantique représente la probabilité que l'état excité de notre système relaxe par fluorescence plutôt que par d'autres mécanismes non radiatifs (conversion interne, conversion inter-système,...).

A partir des spectres de fluorescence obtenus comme décrit précédemment, il est possible de calculer les rendements quantiques de fluorescence des échantillons considérés. Les spectres de fluorescence bruts sont préalablement corrigés par rapport à l'absorption. Pour ce faire, il faut normaliser les spectres de fluorescence bruts par l'intensité d'excitation absorbée. Nous avons vu que l'intensité d'excitation $I(\lambda)$ peut être calculée pour chaque longueur de trajet optique dans la solution traversée l par la formule de Beer-Lambert, qui peut aussi s'écrire :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda).10^{-A(\lambda).l} \quad (1.2)$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse arrivant sur l'échantillon, $A(\lambda)$ est l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde considérée exprimée en cm^{-1} et l la longueur du trajet optique dans l'échantillon en cm .

L'intensité d'excitation absorbée $I_{absorbée}(\lambda)$ est obtenue en prenant l'opposé de la dérivée de l'intensité lumineuse par rapport au trajet optique parcouru, soit :

$$I_{absorbée}(\lambda, l) = I_0(\lambda).A(\lambda).ln10.10^{-A(\lambda).l} \quad (1.3)$$

La fluorescence collectée provenant du centre de la cellule de 1 cm , l'intensité de l'excitation absorbée $I_{absorbée}(\lambda, l)$ que nous devons considérer pour la correction de nos spectres de fluorescence est donc l'intensité absorbée pour l valant 0.5 cm , soit :

$$I_{absorbée}(\lambda, 0, 5) = I_0(\lambda).A(\lambda).2, 3.10^{-A(\lambda).0,5} \quad (1.4)$$

L'intensité lumineuse excitatrice initiale étant égale quelle que soit la longueur d'onde (correction spectrale faite automatiquement par le logiciel de pilotage du spectrofluorimètre), la correction des spectres de fluorescence consiste à appliquer la formule suivante pour toutes les longueurs d'onde du spectre de fluorescence :

$$I_{fluocorrigée} = \frac{I_{fluo}}{2, 3.A(\lambda).10^{-A(\lambda).0,5}} \quad (1.5)$$

où I_{fluo} est l'intensité de fluorescence obtenue expérimentalement à une longueur d'onde donnée et $I_{fluocorrigée}$ est cette même intensité de fluorescence mais cette fois corrigée.

Afin d'éviter les effets de réabsorption, la D.O. de l'échantillon considéré doit être inférieure à environ 0.1 cm^{-1} . Ainsi, il est possible de déduire le rendement quantique de fluorescence Φ_{fluoi} d'un échantillon i en utilisant la formule suivante :

$$\Phi_{fluoi} = \Phi_{fluost} \left(\frac{S_i}{S_{st}} \right) \left(\frac{n_i^2}{n_{st}^2} \right) \quad (1.6)$$

Φ_{fluost} est le rendement quantique connu d'un échantillon standard parfaitement caractérisé. S_i et S_{st} sont les intégrales des spectres de fluorescence préalablement corrigés des échantillons *i* et standard. n_i et n_{st} sont les indices de réfraction des solvants dans lesquels sont dilués les échantillons *i* et standard. Nous avons utilisé le 9-10 diphénylanthracène dans le cyclohexane comme référence ($\Phi_{flu} = 0.9, n = 1.426$) pour déterminer les rendements quantiques de fluorescence de nos échantillons [13].

1.4 Rendements quantiques d'isomérisation

Les composés étudiés possédant une liaison centrale éthylénique, ils sont susceptibles de s'isomériser lors de leur irradiation, comme décrit sur la figure 1.3.

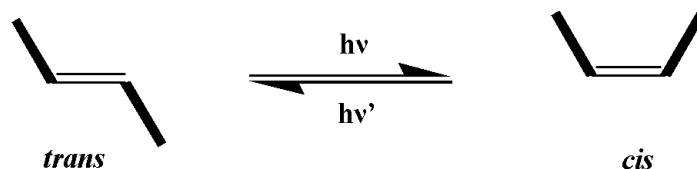


FIG. 1.3 – Schéma représentant une réaction de photoisomérisation.

Le rendement quantique de photoisomérisation est le rapport du nombre de molécules passant d'un état *trans* à un état *cis* (ou inversement) sur le nombre de photons absorbés. En d'autres termes, c'est la probabilité pour une molécule excitée dans l'état *trans* de relaxer dans une conformation *cis* et réciproquement.

Afin de pouvoir déterminer ce rendement quantique d'isomérisation, il faut au préalable déterminer quels sont les spectres de nos échantillons lorsqu'ils sont dans leur conformation *trans* et *cis*. Pour cela, un échantillon fraîchement préparé dans lequel toutes les molécules sont initialement dans l'état *trans*, est irradié à une longueur d'onde λ_1 dans un premier temps, puis à une longueur d'onde donnée λ_2 dans un deuxième temps. L'évolution temporelle de l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde λ_1 d'abord, puis λ_2 ensuite est mesurée à l'aide du dispositif expérimental décrit sur la Fig. 1.4.

De plus les spectres d'absorption des différents mélanges *trans-cis* après chaque irradiation sont mesurés. Dans un tel contexte nous avons :

$$S_T^{exp1} = K.S_T \quad (1.7)$$

et

$$S_C^{exp1} = S^{exp1} - S_T^{exp1} \quad (1.8)$$

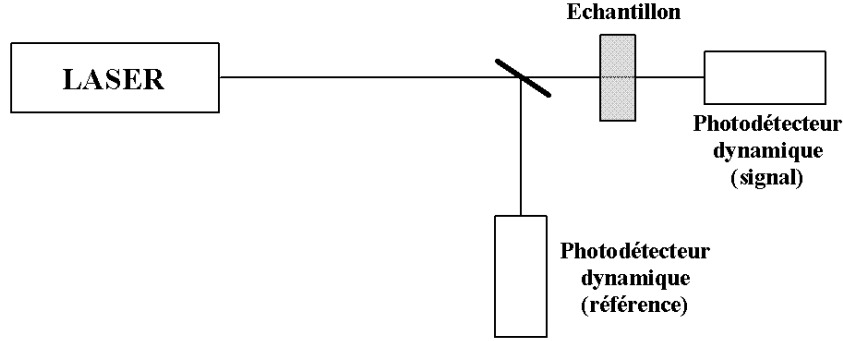


FIG. 1.4 – Dispositif expérimental pour la mesure de l'évolution temporelle de l'absorption.

où S_T est le spectre obtenu lorsque toutes les molécules sont de conformation *trans*, S^{exp1} est le spectre obtenu après irradiation à λ_1 , S_T^{exp1} et S_C^{exp1} sont les spectres des molécules *trans* et *cis* après irradiation à λ_1 . K est un facteur multiplicatif à déterminer.

Quant aux spectres d'absorption des molécules dans la conformation *trans* et *cis* après la seconde irradiation S_T^{exp2} et S_C^{exp2} , ils sont déterminables en appliquant les équations suivantes (méthode de Fischer [14]) :

$$\begin{cases} S_T^{exp2} = S_T^{exp1} \cdot \frac{S^{exp1}(\lambda_2)}{S^{exp1}(\lambda_1)} \cdot \frac{S_T(\lambda_1)}{S_T(\lambda_2)} \\ S_C^{exp2} = S_C^{exp1} \cdot \frac{S_T^{exp2}(\lambda_2)}{S_C^{exp1}(\lambda_2)} \cdot \frac{S_C^{exp1}(\lambda_1)}{S_T^{exp1}(\lambda_1)} \end{cases} \quad (1.9)$$

avec $S_{TouC}^{expi}(\lambda_{i'})$ la valeur de l'absorption du *trans* ou du *cis* à la longueur d'onde $\lambda_{i'}$ après l'irradiation numéro i .

Une ajustement de K afin d'obtenir une bonne superposition des spectres S^{exp2} et $S_T^{exp2} + S_C^{exp1}$ permet de déterminer les spectres d'absorption des molécules dans leur conformation *trans* et *cis*.

Une fois ces spectres connus, il nous faut trouver les valeurs des rendements quantiques d'isomérisation.

Si l'on considère que l'isomérisation est la seule photoréaction présente dans le système

(cf Fig.1.5), nous pouvons écrire les équations régissant l'évolution du système comme étant les suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dN_T}{dt} = -\Phi_{TC} \cdot \epsilon_T \cdot N_T(t) \cdot W + \Phi_{CT} \cdot \epsilon_C \cdot N_C(t) \cdot W \\ \frac{dN_C}{dt} = \Phi_{TC} \cdot \epsilon_T \cdot N_T(t) \cdot W - \Phi_{CT} \cdot \epsilon_C \cdot N_C(t) \cdot W \end{cases} \quad (1.10)$$

N_T et N_C représentent le nombre de molécules dans la conformation *trans* et *cis* respectivement. Φ_{TC} et Φ_{CT} sont les rendements quantiques de photoisomérisation de la conformation *trans* vers *cis* et inversement. W est le nombre de photons par unité de temps. Cette grandeur est facilement obtenue à partir de la mesure de la puissance de lumière envoyée sur l'échantillon.

Les conditions initiales du système sont les suivantes :

$$N_T(t = 0) = N_0 \text{ et } N_C(t = 0) = 0$$

avec N_0 le nombre initial de molécules. On suppose également que nous sommes dans des conditions de faible excitation ($\epsilon_T \cdot W \ll N_0$ et $\epsilon_C \cdot W \ll N_0$)

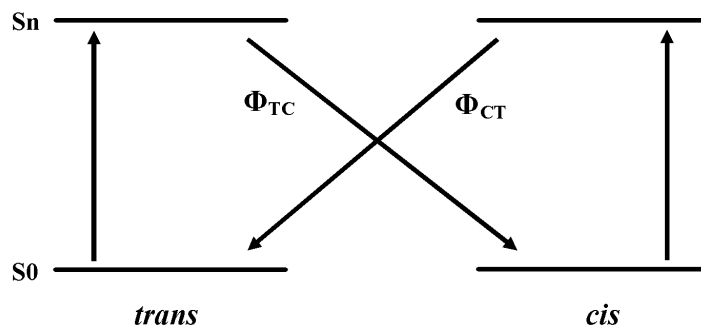


FIG. 1.5 – Schéma des niveaux énergétiques illustrant le passage du système d'une conformation à l'autre.

Pour déterminer le rendement quantique d'isomérisation, il suffit de réaliser des simulations numériques en injectant des valeurs de Φ_{TC} et Φ_{CT} dans les équations différentielles et en les ajustant de manière à avoir une bonne concordance entre l'évolution temporelle expérimentale de l'absorption de l'échantillon et la simulation.

1.5 Provenance des molécules étudiées

Les composés que nous avons étudiés sont issus de nos coopérations avec différents laboratoires de chimie. Les molécules **DMOSP**, **couronneSP**, **met-DMOSP**, **met-couronneSP**, **BisSPa-d**, **SPhenan** et **SbiP** ont été synthétisées par Marina Mashura

de l'Institut A. N. Nesmeyanov des Composés Organiques de l'Académie des Sciences de Russie, à Moscou. Les molécules **DMATPE** et **met-DMATPE** proviennent quant à elles de notre coopération avec l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux 1. Elles ont été synthétisées par Nathan McClenaghan et Aurélie Lavie-Cambot.

1.6 Calculs de chimie quantique

Les calculs de chimie quantiques que nous avons faits ont été réalisés sur le programme de simulation MOPAC 2007 basé un modèle de chimie quantique semi-empirique. Les commandes utilisées sont la mécanique moléculaire MM2, ou bien la méthode paramétrique PM6. Nous avons choisi la configuration d'interaction $c.i = 8$ et le modèle de solvation COSMO. Ces simulations nous ont permis de calculer les énergies de formation et les transitions pour l'état fondamental et excité (singulet et triplet).

Chapitre 2

Spectroscopie résolue en temps

Pour réaliser des expériences résolues en temps permettant d'étudier des processus moléculaires ultra-rapides induits par la lumière tels que le passage entre les niveaux énergétiques lors de la relaxation, l'isomérisation, les croisements intersystèmes, la conversion interne, ..., pouvant atteindre l'échelle de la femtoseconde (10^{-15} s), il est nécessaire d'utiliser une excitation lumineuse ultra-courte, ou du moins ayant une durée plus courte que le temps caractéristique des phénomènes que l'on veut étudier. Nous comprenons donc le grand intérêt de l'utilisation des lasers impulsionnels en spectroscopie résolue en temps. Mais afin de caractériser les phénomènes qui nous intéressent, il est également important de pouvoir exciter notre échantillon à une longueur d'onde précise correspondant généralement au maximum d'absorption de notre échantillon. Dans un premier temps, nous nous appliquerons à décrire la source laser avec laquelle nous avons travaillé ainsi que le générateur paramétrique optique (OPG) que nous avons développé. Puis nous verrons le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la mesure de la fluorescence résolue en temps avant de terminer par la description du montage pour la mesure de l'absorption transitoire.

2.1 Description de la source laser

Pour nos mesures résolues en temps, nous nous sommes servis d'un laser amplifié Femtolasers fonctionnant selon le principe CPA ("chirped pulse amplification") [15]. Celui-ci est constitué d'un oscillateur femtoseconde, d'un étireur, d'un amplificateur multi-passages et enfin d'un compresseur (cf Fig. 2.1) que nous allons décrire dans cette partie.

2.1.1 Oscillateur femtoseconde

Notre laser contient un oscillateur femtoseconde Femtosource Compact de chez Femtolasers.

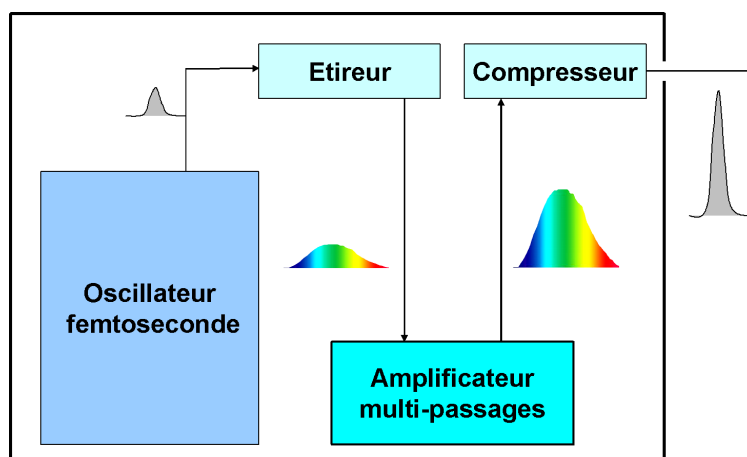


FIG. 2.1 – Schéma représentant les différents composants d'un laser impulsif amplifié.

2.1.1.1 Le milieu amplificateur

Le milieu amplificateur de cet oscillateur est un barreau de saphir cristallin Al_2O_3 dopé avec des ions Titane Ti^{3+} ($Ti : Sa$). Ce milieu correspond à un système à 4 niveaux. Son spectre d'absorption est compris entre 400 et 600 nm et son spectre de fluorescence entre 700 et 1100 nm . Ce barreau de $Ti : Sa$ est inséré dans une cavité optique représentée sur la figure 2.2. L'inversion de population est réalisée par pompage optique au moyen d'un laser Nd :YAG doublé émettant à 532 nm .

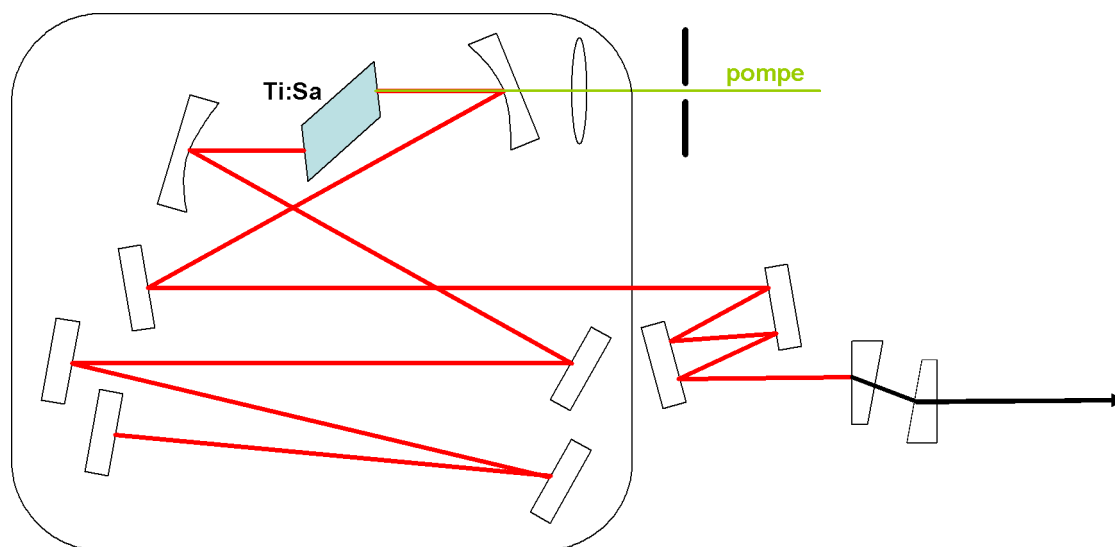


FIG. 2.2 – Schéma représentant l'oscillateur $Ti : Sa$.

2.1.1.2 Le blocage de modes

Une impulsion brève est une superposition cohérente d'un grand nombre de modes de fréquences différentes. La large courbe de gain du saphir dopé au titane permet de faire osciller un grand nombre de modes longitudinaux dans la cavité laser. Pour arriver à créer un train d'impulsions, il faut que les différents modes oscillent avec une relation de phase bien déterminée et fixe : on parle de "blocage de modes". Dans notre cas, celui-ci se fait de manière passive : le phénomène non-linéaire d'autofocalisation présent dans le milieu de gain est exploité pour stabiliser le régime pulsé. En effet, lors de la propagation dans le milieu de gain, l'indice de réfraction de ce dernier est modifié par le profil de l'intensité du faisceau :

$$n = n_0 + n_2 I(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

où n est l'indice linéaire du milieu, n_2 l'indice non-linéaire et $I(\vec{r}, t)$ le profil spatio-temporel transverse du faisceau.

Lors de sa propagation, le centre du faisceau voit donc un indice plus élevé que le bord du faisceau. Le milieu de gain se comporte alors comme une lentille convergente (lentille Kerr).

On obtient ainsi un blocage de modes puisque plus l'intensité crête est élevée, plus l'effet d'autofocalisation est élevé. L'effet Kerr est également favorable d'un point de vue temporel : les "ailes temporelles" des impulsions correspondent à une intensité plus faible pour laquelle l'effet Kerr est moins important. Elles sont donc plus faiblement amplifiées que la crête qui bénéficie des conditions optimales d'amplification.

De plus, l'introduction d'une lentille de Kerr modifie les conditions de stabilité de la cavité. Ces conditions deviennent défavorables pour la propagation en mode continu mais très favorables pour le mode impulsif.

Enfin, il est nécessaire de compenser la dispersion matérielle introduite lors de la traversée du milieu amplificateur. Pour ce faire, les miroirs utilisés dans la cavité sont des miroirs à dispersion négative appelés "miroirs chirpés".

En général, ce fonctionnement en "mode bloqué" n'apparaît pas de façon spontanée, il doit être initié. Le démarrage est effectué au moyen d'un vibreur constitué d'un miroir inséré dans la cavité et placé sur une ligne à translation. Son mouvement module légèrement la longueur de la cavité créant des fluctuations d'intensité. Le régime impulsif démarre sur une fluctuation assez intense pour que l'effet Kerr soit suffisant.

2.1.1.3 Caractéristiques des impulsions en sortie de l'oscillateur

Les caractéristiques des impulsions fournies par l'oscillateur Ti :Sa que nous avons utilisé pour nos expériences résolues en temps sont résumées dans le tableau de la figure 2.3.

Durée de l'impulsion	< 12 fs
Largeur spectrale à mi-hauteur @ 800 nm	> 75 nm
Puissance moyenne en sortie	> 300 mW
Energie par impulsion @ 75 MHz	> 4 nJ
Puissance crête @ 75 MHz	> 330 kW
Diamètre du faisceau (1/e²)	< 2 mm
Polarisation	Horizontale

FIG. 2.3 – Caractéristiques des impulsions fournies par l'oscillateur Femtosource Compact.

2.1.2 Amplification des impulsions

2.1.2.1 Principe du CPA (“chirped pulse amplification”)

Notre oscillateur femtoseconde délivre donc des impulsions avec une énergie de quelques nanojoules, ce qui est trop faible pour nos applications. Il est donc nécessaire d'amplifier ces impulsions tout en préservant leurs caractéristiques, et plus particulièrement leur durée. Or, les impulsions ultra-courtes en sortie de l'oscillateur ne peuvent pas être directement amplifiées. En effet, lors de l'amplification, elles peuvent atteindre une puissance crête telle qu'elles pourraient endommager les optiques ou le milieu amplificateur. Pour contourner ce problème, la technique couramment employée est l'amplification à dérive de fréquence ou CPA (“chirped pulse amplification”) [15]. Celle-ci consiste à (cf Fig. 2.4) :

- étirer temporellement l'impulsion à amplifier (obtention d'une impulsion longue, basse énergie)
- amplifier cette impulsion tout en restant en dessous des seuils de dommage (obtention d'une impulsion longue, haute énergie)
- recomprimer temporellement cette impulsion (obtention d'une impulsion courte, haute énergie)

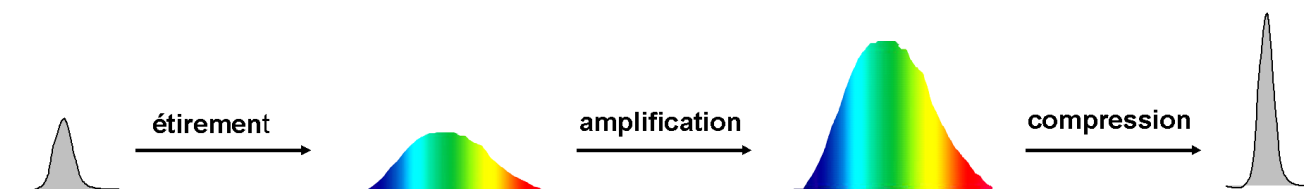


FIG. 2.4 – Schéma de principe de l'amplification à dérive de fréquence.

2.1.2.2 L'étireur

Afin d'être étirées, les impulsions en sortie de l'oscillateur effectuent deux passages dans un verre lourd SF57 de 4 *cm* de long, ce qui permet d'introduire une forte dispersion. Afin d'obtenir en sortie de l'amplificateur des impulsions les plus courtes de forme gaussienne, il est nécessaire de contrôler les ordres supérieurs de la dispersion introduite. Pour cela, les impulsions effectuent 32 réflexions sur des miroirs spécifiquement chirpés.

2.1.2.3 L'amplificateur multi-passages

Notre amplificateur est un amplificateur multi-passages Femtopower compact PRO. Son rôle est d'augmenter l'énergie des impulsions. Le principe est de stocker de l'énergie dans un volume important du cristal (où on réalise une inversion de population) puis de venir extraire cette énergie.

Les impulsions générées par l'oscillateur, qui se trouvent étirées temporellement par la dispersion des matériaux qu'elles ont traversés jusqu'ici, sont envoyées dans un amplificateur multi-passages dont le milieu amplificateur est un cristal de Ti :Sa. Celui-ci est pompé par un laser Nd :YLF doublé à 527 *nm*. Elles sont d'abord amplifiées en effectuant 4 passages au travers du milieu amplificateur. Après cela, une seule impulsion parmi tout le train est sélectionnée grâce à l'utilisation d'une cellule de Pockels. Cette impulsion sélectionnée effectue enfin 5 passages successifs dans le milieu amplificateur. Le schéma de notre milieu amplificateur est donnée dans la figure 2.5.

2.1.2.4 La compression

Les impulsions amplifiées sont ensuite recomprimées à l'aide d'une ligne à prismes (cf Fig. 2.5) dont le principe est représenté sur la figure 2.6.

Le principe consiste à faire parcourir à la partie rouge du spectre de l'impulsion un chemin optique plus important qu'à la partie bleue, c'est-à-dire réaliser une dispersion négative compensant celle habituelle (positive) des milieux matériels. Le système utilisé est constitué de deux prismes (P1-P2) et d'un miroir. La dispersion négative est contrôlée par l'épaisseur de verre traversée dans les prismes. Pour pouvoir faire varier celle-ci, le prisme P2 a été placé sur une ligne à translation. Les prismes sont taillés pour que l'angle minimum de déviation corresponde à l'angle de Brewster. La réflexion des faisceaux incidents polarisés horizontalement est ainsi minimale.

2.1.2.5 Caractéristiques des impulsions en sortie de l'amplificateur

Les caractéristiques des impulsions fournies par le laser amplifié sont données dans le tableau de la figure 2.7.

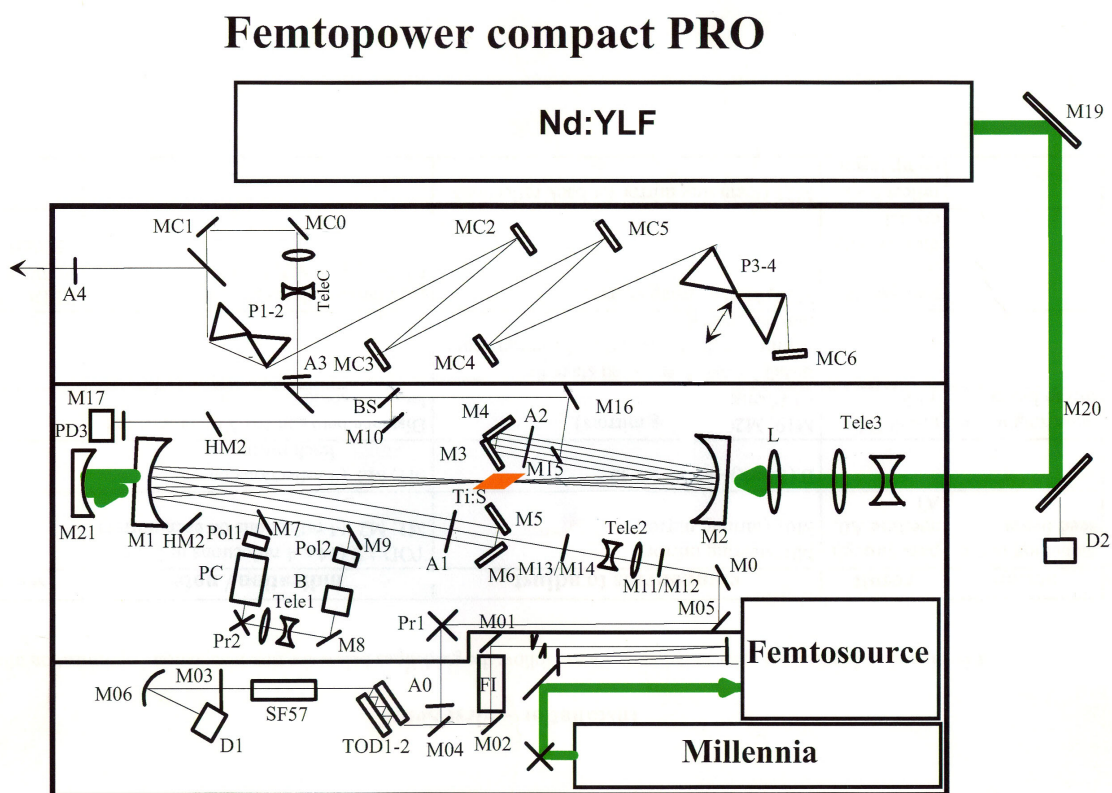


FIG. 2.5 – Schéma de l'amplificateur multi-passages Femtopower compact PRO.

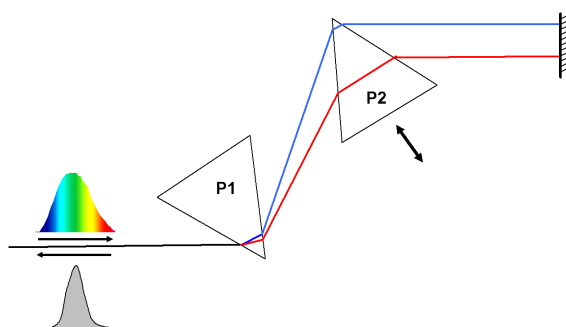


FIG. 2.6 – Principe d'une ligne à prismes. Le chemin optique parcouru par la partie rouge du spectre de l'impulsion est supérieur à celui traversé par la partie bleue. Le système optique a donc une dispersion négative.

Durée de l'impulsion	< 30 fs
Largeur spectrale à mi-hauteur @ 800 nm	> 40 nm
Puissance moyenne en sortie	> 800 mW
Energie par impulsion @ 1 kHz	> 800 μJ
Puissance crête @ 1 kHz	> 30 GW
Diamètre du faisceau (1/e²)	10 mm
Polarisation	Horizontale

FIG. 2.7 – Caractéristiques des impulsions fournies par l'amplificateur Femtopower compact PRO.

2.2 Le générateur paramétrique optique

Nous venons de voir que notre source laser émet un rayonnement à 800 *nm*. Afin d'exciter nos échantillons à une longueur d'onde accordable correspondant au maximum de la bande d'absorption, un générateur paramétrique optique (OPG) “fait-maison” suivi de sommateurs de fréquences (SHG et SFG) ont été placés à la sortie du laser. Le schéma de principe ainsi que la photographie du montage de l'OPG que nous avons utilisé sont représentés sur les figures 2.8 et 2.9.

Dans une première étape, une très faible fraction de l'intensité du faisceau issu de notre laser est prélevée puis focalisée dans un cristal de saphir Al_2O_3 . Nous obtenons ainsi la génération d'un continuum de lumière. Un filtre est placé derrière le cristal afin de couper toutes les longueurs d'onde dans le visible ainsi que le 800 *nm* issu du laser et de ne conserver que les longueurs d'onde infra-rouges comprises entre 1 et 3 μm .

Notre amplification paramétrique se fait ensuite sur deux étages.

L'amplification paramétrique optique est un phénomène d'optique non linéaire du deuxième ordre présentant la propriété unique de produire deux fréquences complémentaires largement accordables à partir d'une onde pompe quasi monochromatique. Une source intense de fréquence ω_3 et une source de faible puissance de fréquence ω_1 permettent la génération de deux sources intenses aux fréquences ω_1 et ω_2 (onde signal et onde complémentaire “idler”) vérifiant la relation $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ (cf Fig. 2.10).

Pour que l'amplification ait lieu, il faut que la condition d'accord de phase soit vérifiée, c'est-à-dire que $\Delta\vec{k} = \vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \vec{0}$.

Au premier étage, le faisceau pompe est constitué par un faisceau à 800 *nm* collimaté issu de notre laser dont le diamètre a été préalablement réduit grâce à un télescope. Le continuum constitue notre signal. Le signal et la pompe sont envoyés dans un cristal de BBO (métaborate de Baryum, $\beta - BaB_2O_4$) de type II. Dans une configuration de type II,

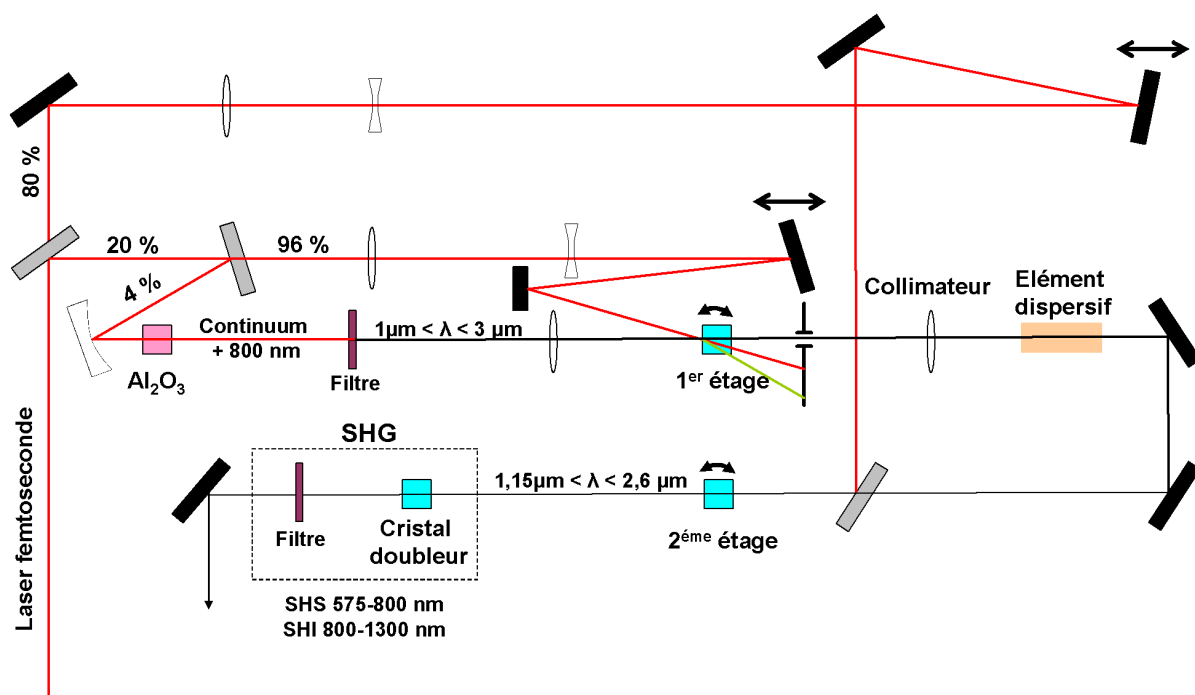


FIG. 2.8 – Schéma du montage expérimental de notre générateur paramétrique optique.

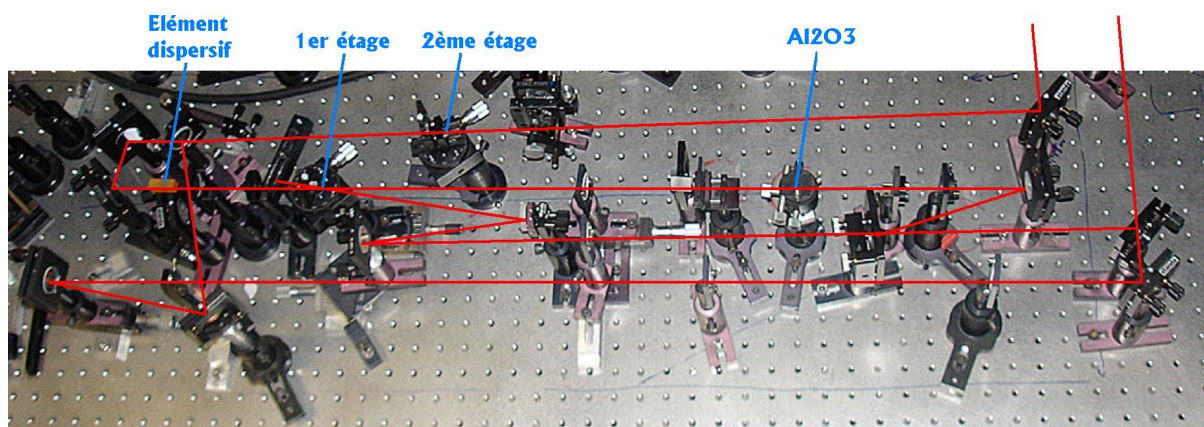


FIG. 2.9 – Photographie du montage expérimental de notre générateur paramétrique optique.

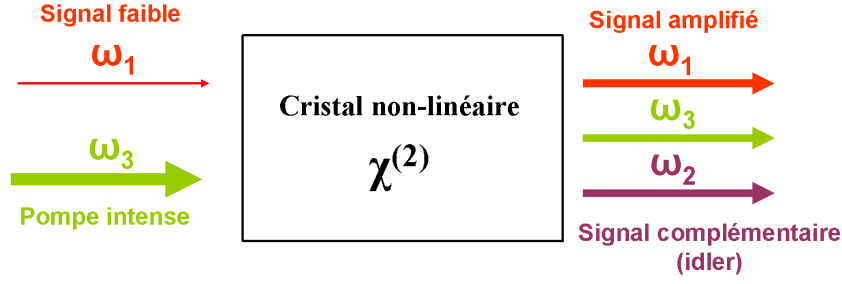


FIG. 2.10 – Schéma représentant le principe de l'amplification paramétrique optique.

l'onde pompe est extraordinaire (e) et les ondes signal et idler sont en polarisation ordinaire (o) et extraordinaire (e) respectivement. Afin de correctement superposer les impulsions pompe et signal, une ligne à retard a été placée sur le chemin de la pompe. En sortie du cristal, la pompe et l'idler sont filtrés spatialement et seul le signal est conservé.

Celui-ci est ensuite recollimaté puis envoyé dans le second étage constitué lui aussi d'un cristal de BBO de type II. Le cristal est pompé avec un faisceau à 800 nm directement issu du laser dont le diamètre a été également réduit grâce à un télescope. La pompe et le signal entrent dans le milieu amplificateur de manière colinéaire. En sortie, on récupère le signal et l'idler, ce qui nous permet de balayer toutes les longueurs d'onde comprises entre 1.15 et 2.6 μm avec une énergie par impulsion de l'ordre de 100 μJ .

Les longueurs d'ondes considérées étant dans le domaine infra-rouge, la dispersion est faible. Le spectre des longueurs d'onde obtenues en sortie du cristal du premier étage d'amplification n'est donc pas rétréci par la condition d'accord de phase. Afin d'obtenir le spectre le plus étroit possible, nous avons placé un élément dispersif constitué d'un morceau de verre lourd sur le chemin optique du signal. Ainsi, la largeur du spectre obtenu par amplification paramétrique dans le second étage d'amplification est formée par le recouvrement temporel entre la pompe et le signal : seules les longueurs d'onde du signal arrivant en même temps que la pompe seront amplifiées.

2.3 Les sommateurs de fréquences

Les longueurs d'ondes générées par notre OPG sont situées dans le domaine de l'infra-rouge. Afin d'obtenir des longueurs d'onde visibles correspondant aux longueurs d'onde d'absorption de nos échantillons, nous avons placé deux sommateurs de fréquences successifs à la sortie de l'OPG. Tout d'abord, nous avons placé un cristal de BBO de type I qui nous permet de générer la seconde harmonique de l'onde signal (SHS), ce qui nous donne des longueurs d'onde comprises entre 580 et 800 nm ainsi que la seconde harmonique de l'idler (SHI) ($800 \text{ nm} < \lambda < 1.3 \mu m$) (cf Fig. 2.8). Pour une interaction de type I, l'onde fondamentale est ordinaire (o) et l'onde harmonique est générée en polarisation extraordinaire (e). L'accord de phase s'écrit alors en configuration colinéaire :

$$2\vec{k}_o(\omega) = \vec{k}_e(2\omega) \Leftrightarrow n_o(\omega) = n_e(2\omega) \quad (2.2)$$

L'angle θ d'accord de phase entre la direction de propagation du faisceau fondamental et l'axe optique du cristal est choisi de manière à vérifier la relation suivante :

$$\frac{1}{n_o(\omega)^2} = \frac{\cos^2\theta}{n_o(2\omega)^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_e(2\omega)^2} \quad (2.3)$$

En sortie, un jeu de filtres nous permet de ne sélectionner que les longueurs d'onde d'intérêt.

Si nécessaire, nous plaçons un second sommateur de fréquence en aval, représenté par SFG sur la figure 2.15. Un cristal de BBO de type I ou II selon le cas est pompé par un faisceau à 800 nm issu du laser. Ce cristal permet de faire la somme de diverses fréquences. Si le générateur de seconde harmonique n'est pas utilisé, nous pouvons obtenir :

- la somme du signal et de la pompe, ce qui nous donne des longueurs d'onde comprises entre 473 nm et 533 nm
- la somme de l'idler et de la pompe, ce qui nous donne des longueurs d'onde comprises entre 533 nm et 610 nm

En revanche, si la seconde harmonique du signal ou de l'idler est préalablement générée, nous pouvons obtenir :

- la somme du signal doublé et de la pompe, ce qui nous donne des longueurs d'onde comprises entre 336 nm et 400 nm
- la somme de l'idler doublé et de la pompe, ce qui nous donne des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 495 nm

L'utilisation du générateur de seconde harmonique et/ou du sommateur de fréquence nous permet donc d'obtenir toute la gamme des longueurs d'onde visibles et proche UV nécessaires pour exciter nos échantillons pour les expériences de fluorescence résolue en temps et d'absorption transitoire que nous allons décrire ici.

2.4 Fluorescence picoseconde

La caméra à balayage de fente (dispositif opto-électronique) couplée à un spectrographe permet de mesurer les caractéristiques à la fois spectrales et temporelles de l'émission de fluorescence de molécules excitées.

2.4.1 Fluorescence résolue en temps à l'angle magique

Les spectres de fluorescence résolus en temps sont obtenus en excitant nos échantillons avec les impulsions de longueur d'onde accordable et polarisées rectilignement, focalisées dans l'échantillon. La fluorescence émise est alors collectée grâce à un système optique stigmatique contenant des miroirs sphériques et un périscope. Elle est ensuite envoyée dans un analyseur à l'angle magique, c'est-à-dire à $54^\circ 7'$ par rapport à la polarisation incidente.

Ceci permet de s'affranchir des effets dus à l'anisotropie créée par l'excitation polarisée. La lumière de fluorescence est ensuite dépolarisée afin d'éviter les effets de polarisation sur le réseau de diffraction dans le spectrographe. Enfin, elle passe dans un spectrographe, avant d'être envoyée dans une caméra à balayage de fente Hamamatsu C5680+M5676 (cf. Fig. 2.11 et Fig. 2.12).

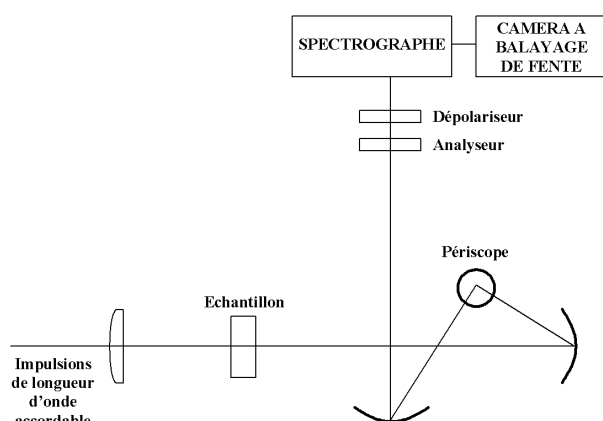


FIG. 2.11 – Dispositif expérimental pour la mesure de la fluorescence résolue en temps.

Le fonctionnement de la caméra à balayage de fente est le suivant : le spectre de fluorescence formé sur la fente d'entrée de la caméra est envoyé sur une photocathode, générant ainsi des photoélectrons. La variation temporelle des différentes composantes spectrales de la fluorescence est ainsi transformée en une répartition temporelle de photoélectrons. Ces derniers sont ensuite accélérés, puis défléchis dans une direction perpendiculaire à la fente d'entrée par l'application d'une rampe linéaire de tension appliquée entre les plaques de déflexion. Le faisceau d'électrons est ensuite intensifié grâce à un multiplicateur à galette de microcanaux et l'image finale est formée sur un écran phosphorescent.

Les images fournies par la caméra à balayage de fente sont en trois dimensions : intensité de fluorescence en fonction du retard et de la longueur d'onde (cf. Fig. 2.13), sur des échelles de mesure temporelle allant de la *demi-nanoseconde* à 50 *nanosecondes*.

La résolution temporelle du dispositif est d'environ 20 *ps*, déterminée par la précision de fonctionnement de l'électronique de pilotage de la caméra à balayage de fente. Cette résolution est bien supérieure à la durée initiale des impulsions excitatrices.

2.4.2 Anisotropie de fluorescence

Pour la mesure de l'anisotropie de fluorescence, il convient de mesurer les cinétiques d'intensité de fluorescence $I_{par}(t)$ et $I_{perp}(t)$ obtenues dans le cas d'une polarisation de fluorescence parallèle et perpendiculaire à la polarisation de l'excitation.

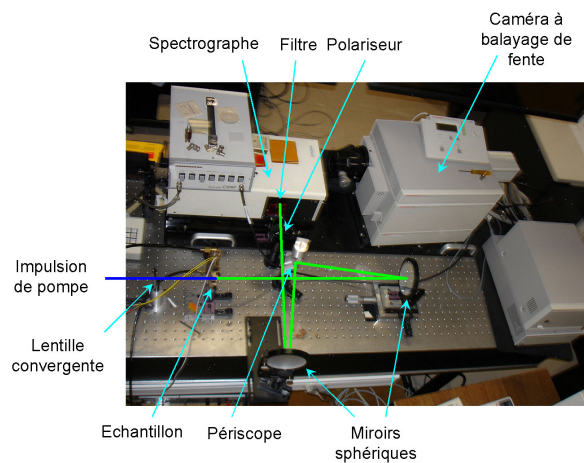


FIG. 2.12 – Dispositif utilisé dans nos salles d'expérimentation pour la mesure de la fluorescence résolue en temps.

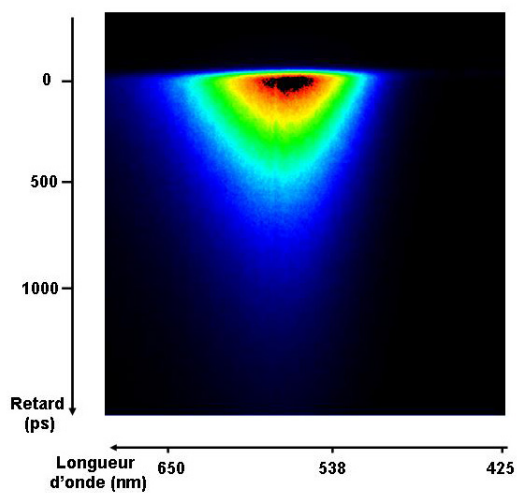


FIG. 2.13 – Exemple d'image obtenue grâce à la caméra à balayage de fente.

L'anisotropie de fluorescence peut ainsi être calculée à partir de la formule suivante :

$$r(t) = \frac{I_{par}(t) - I_{perp}(t)}{I_{par}(t) + 2I_{perp}(t)} \quad (2.4)$$

La décroissance de l'anisotropie de fluorescence nous permet de déduire le temps de réorientation τ de notre molécule.

2.5 Absorption transitoire femtoseconde

2.5.1 Principe de fonctionnement

Les expériences de mesure d'absorption transitoire, plus communément appelées expériences "pompe-sonde" permettent d'obtenir des informations sur les populations des états électroniques impliqués suite à l'excitation des molécules. Le principe de fonctionnement est résumé sur la figure 2.14.

Le milieu moléculaire est soumis à une excitation laser ultrabrève dont l'intensité est suffisante pour créer une population d'états électroniques excités détectable. On suit ensuite l'évolution des populations des états excités en temps réel à l'aide d'une impulsion sonde de faible intensité, envoyée sur le milieu avec un retard donné. L'expérience est répétée pour des retards croissants.

L'expérience permet de mesurer à différents retards la densité optique différentielle D.O.D. du milieu lorsqu'il est excité par rapport au milieu non excité. Cette D.O.D. peut être soit positive (on parle d'absorption transitoire), soit négative (gain et dépopulation de l'état fondamental). L'évolution temporelle de la densité optique différentielle traduit la dynamique des populations des états excités.

2.5.2 Montage expérimental

Le montage expérimental qui a été utilisé est représenté sur les figures 2.15 et 2.16.

Les échantillons sont excités avec les impulsions pompe accordables en longueur d'onde. Des impulsions provenant d'un continuum de lumière blanche (360 *nm*-1000 *nm*) servent de sonde. Ce continuum est généré en focalisant une partie du faisceau à 800 *nm* issu du laser dans une cellule de 5 *mm* remplie de méthanol. Un diaphragme d'ouverture variable est placé en amont afin de choisir l'intensité convenable pour une bonne génération de continuum. Une lame demi-onde $\lambda/2$ @ 800 *nm* peut être intercalée si nécessaire afin de choisir une bonne polarisation de notre sonde par rapport à la pompe de notre échantillon. Le continuum généré est ensuite collimaté et les 800 *nm* ayant servi pour la génération sont filtrés.

Le décalage temporel entre la pompe et la sonde a été obtenu en utilisant une ligne à retard optique dont la résolution est de 1 μm . La pompe et la sonde sont ensuite focalisées dans l'échantillon préparé avec une concentration correspondant à une D.O. proche de 1 et placé dans une cellule à circulation de 2 *mm* d'épaisseur afin de renouveler constamment la

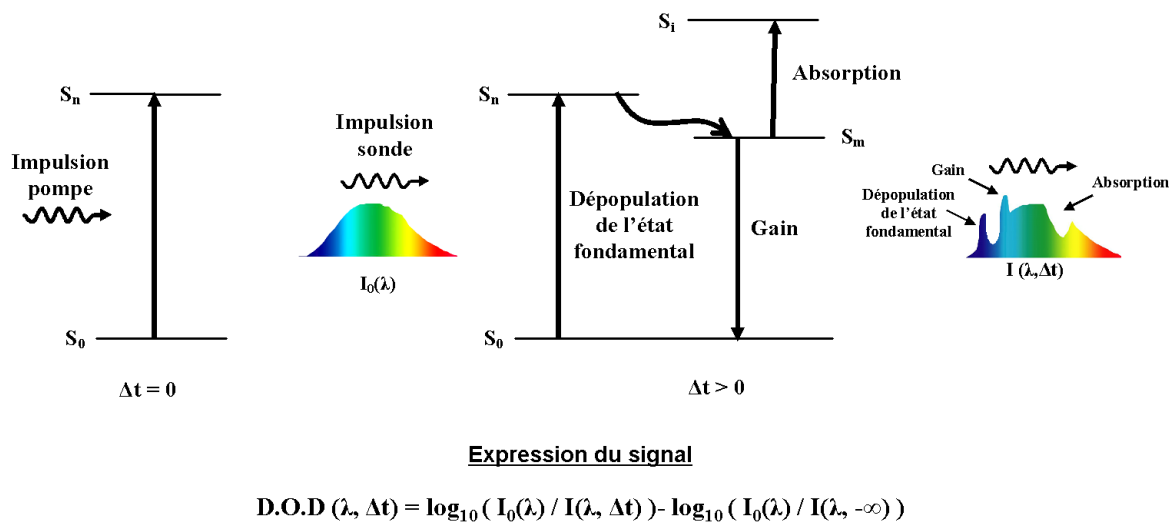


FIG. 2.14 – Principe de la mesure de l'absorption transitoire.

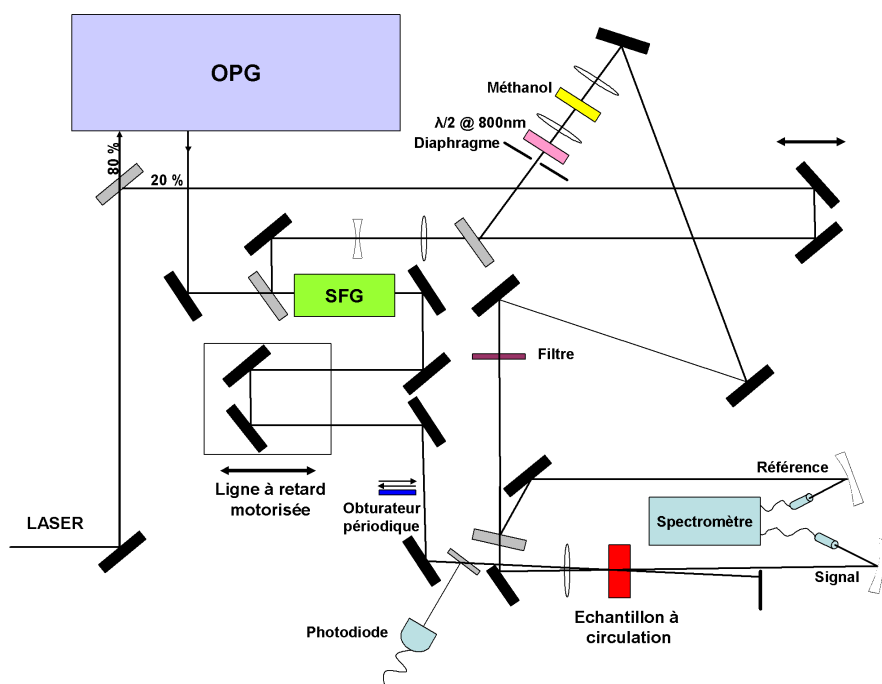


FIG. 2.15 – Dispositif expérimental pour la mesure de l'absorption transitoire.

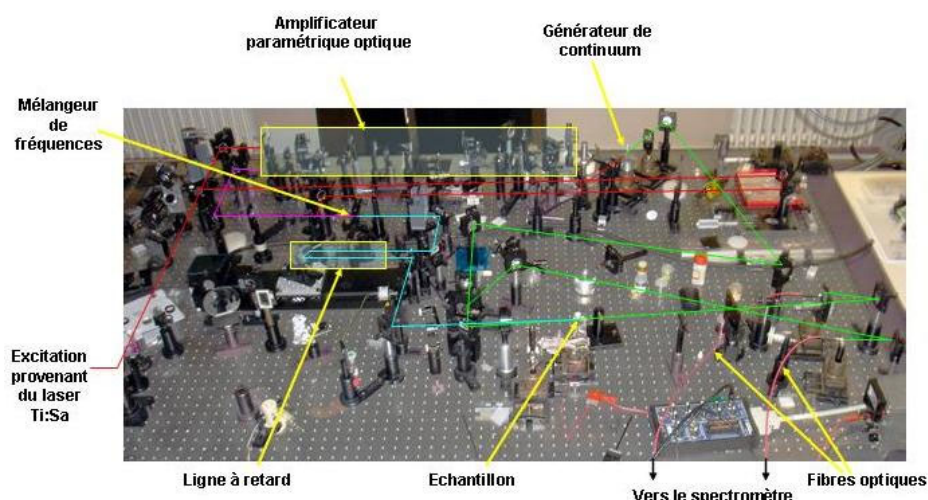


FIG. 2.16 – Dispositif utilisé dans nos salles d'expérimentation pour la mesure de l'absorption transitoire.

zone d'excitation. Le spectre du signal de la sonde a été enregistré grâce à un spectromètre à fibres à double entrée (Ocean Optics). Le signal de référence est mesuré en prélevant une partie du continuum en amont de l'échantillon. Celui-ci est envoyé sur la deuxième entrée du spectromètre. Un programme d'acquisition et de contrôle de l'expérience a été écrit sur Labview afin d'obtenir des spectres transitoires avec une erreur moyenne inférieure à 10^{-4} de D.O. pour toutes les longueurs d'onde. La résolution temporelle de notre montage est d'environ 60 fs .

2.6 Résolution des équations de taux

Nous avons vu que les techniques de spectroscopie résolue en temps telles que la fluorescence picoseconde et l'absorption transitoire femtoseconde nous permettent de mesurer les cinétiques reflétant l'évolution temporelle des populations des différents états électroniques excités impliqués suite à l'absorption d'un photon. Il reste donc à analyser ces cinétiques afin d'en déduire les durées de vie des différents niveaux. Pour cela, il convient de résoudre les équations de taux.

Deux modèles ont été pris en compte : le modèle à un seul niveau et celui à deux niveaux. Dans ces deux cas, l'impulsion excitatrice $I(t)$ sera modélisée par un profil temporel gaussien, d'intensité maximale I_0 , de durée à mi-hauteur d et arrivant sur l'échantillon à l'instant $t=0$:

$$I(t) = I_0 \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{t}{d} \right)^2 \right) \quad (2.5)$$

2.6.1 Modèle à un niveau

Dans ce cas, on considère qu'un seul état électronique excité est impliqué dans l'évolution du système, comme décrit sur la figure 2.17.

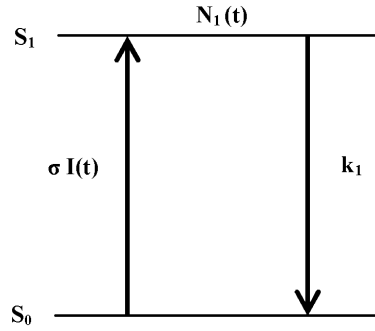


FIG. 2.17 – Schéma montrant le modèle à un niveau.

Après excitation à $t = 0$, la population $N_1(t)$ de l'état électronique S_1 à l'instant t est régie par l'équation de taux suivante :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \sigma I(t) - k_1 N_1(t) \quad (2.6)$$

où σ représente la section efficace d'absorption entre l'état électronique fondamental S_0 et l'état excité S_1 , et k_1 est la constante cinétique reliée à la durée de vie τ_{S_1} de l'état S_1 ($k_1 = 1/\tau_{S_1}$). La condition initiale est $N_1(-\infty) = 0$. On suppose également que la dépopulation du niveau S_0 est négligeable.

La résolution de l'équation différentielle 2.6 nous donne l'évolution temporelle de la population de l'état excité S_1 :

$$N_1(t) = \frac{\sigma d I_0}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \exp \left(\frac{k_1^2 d^2}{16 \ln 2} \right) \left(1 + \operatorname{erf} \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{t}{d} - \frac{k_1 d}{4\sqrt{\ln 2}} \right) \right) \exp(-k_1 t) \quad (2.7)$$

L'expression 2.7 a été utilisée pour la simulation numérique des résultats expérimentaux obéissant au modèle à un seul niveau.

On remarque que pour les temps courts ($t \equiv d$), l'impulsion excitatrice gouverne partiellement l'évolution de la population. En revanche, pour les temps plus longs ($t \gg d$), la relaxation de la population est directement liée à la durée de vie $\tau_{S_1} = 1/k_1$ de l'état électronique S_1 .

2.6.2 Modèle à deux niveaux

Dans ce cas, on considère deux niveaux électroniques excités S_1 et S_2 , liés par une relation du type précurseur-successeur comme indiqué sur la figure 2.18.

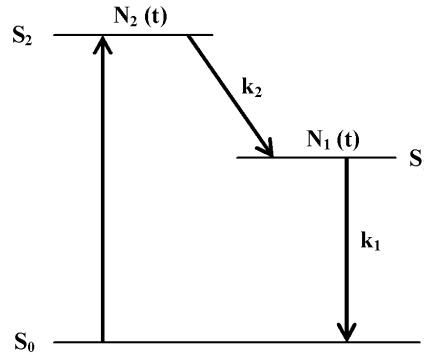


FIG. 2.18 – Schéma montrant le modèle à deux niveaux.

Les populations $N_1(t)$ et $N_2(t)$ des états électroniques excités S_1 et S_2 sont régies par les équations de taux suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dN_2(t)}{dt} = \sigma I(t) - k_2 N_2(t) \\ \frac{dN_1(t)}{dt} = k_2 N_2(t) - k_1 N_1(t) \end{cases} \quad (2.8)$$

où σ représente la section efficace d'absorption entre l'état électronique fondamental S_0 et l'état excité S_2 , k_1 et k_2 sont les constantes cinétiques reliées à la durée de vie τ_{S_1} et τ_{S_2} des états S_1 et S_2 respectivement ($k_1 = 1/\tau_{S_1}$ et $k_2 = 1/\tau_{S_2}$). Les conditions initiales sont $N_1(-\infty) = 0$ et $N_2(-\infty) = 0$. Là encore, on suppose que la dépopulation du niveau S_0 est faible.

La résolution du système d'équations différentielles 2.8 nous donne :

$$N_2(t) = \frac{\sigma d I_0}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \exp\left(\frac{k_2^2 d^2}{16 \ln 2}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{t}{d} - \frac{k_2 d}{4\sqrt{\ln 2}}\right)\right) \exp(-k_2 t) \quad (2.9)$$

$$\text{et } N_1(t) = \frac{\sigma d I_0}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp\left(\frac{k_1^2 d^2}{16 \ln 2}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{t}{d} - \frac{k_1 d}{4\sqrt{\ln 2}}\right)\right) \exp(-k_1 t) \\ - \frac{\sigma d I_0}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp\left(\frac{k_2^2 d^2}{16 \ln 2}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{t}{d} - \frac{k_2 d}{4\sqrt{\ln 2}}\right)\right) \exp(-k_2 t) \quad (2.10)$$

L'évolution temporelle globale $N(t)$ des molécules excitées s'écrit donc :

$$N(t) = A_1 N_1(t) + A_2 N_2(t) \quad (2.11)$$

où A_1 et A_2 représentent les amplitudes relatives des niveaux 1 et 2.

Les expressions 2.9, 2.10 et 2.11 ont été utilisées pour la simulation numérique des résultats expérimentaux obéissant au modèle à deux niveaux.

On remarque que pour les temps courts ($t \equiv d$), l'évolution de la population est gouvernée par l'impulsion excitatrice gaussienne et par la durée de vie $\tau_{S_2} = 1/k_2$ de l'état électronique S_2 qui correspond aussi au temps de formation de l'état électronique S_1 . En revanche, pour les temps plus longs ($t \gg d$), la relaxation de la population est directement liée à la durée de vie $\tau_{S_1} = 1/k_1$ de l'état électronique S_1 .

Troisième partie

Photophysique des dérivés de styrylpyridine avec différents substituants donneurs

LES composés stilbénoides ainsi que les analogues N-hétéroaromatiques que sont les styrylpyridines (ou stilbazoles) réagissent en présence de la lumière par un changement de leurs structures électronique et géométrique. Ils ont été largement étudiés pour l'intérêt qu'ils présentent dans la photochimie moléculaire. En plus de leur rôle important en tant que sondes fluorescentes [16], ces composés servent aussi de "blocs" de construction pour les matériaux organiques, dont les propriétés peuvent intervenir dans des applications optiques et opto-électroniques comme le stockage d'information, l'optique non-linéaire [17], [18] , les colorants laser [19], [20] ... Les comportements photophysiques des stilbènes et des styrylpyridines ont largement été étudiés dans le passé [21],[22],[23],[24]. Dans la continuité de ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de dérivés de styrylpyridines avec une modification du groupement donneur et au comportement photodynamique de ces composés.

Chapitre 1

Propriétés photophysiques de la molécule met-couronneSP

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux dérivés de styrylpyridines ont été étudiés, notamment des composés obtenus par substitution de différents groupements donneurs [25]. Il semble que la nature du groupement donneur influence les propriétés de relaxation de la molécule. Par exemple, Ephardt et al. [26] ont étudié la dynamique moléculaire de (dibutylamino)stilbazolium butylsulfonate. Ils ont montré que la voie de relaxation principale dans ce type de composés passe par la rotation du groupement donneur amino et formation d'un état TICT (twisted internal charge transfer), même si une faible partie de la population peut relaxer par isomérisation. Il apparaît donc que la force du groupement donneur joue un rôle dans les voies de relaxation de la molécule. Le groupement donneur du composé qui nous intéresse, le **couronneSP**, ayant une force intermédiaire entre le phényl du styrylpyridine et le dibutylaminophényle du (dibutylamino)stilbazolium butylsulfonate, nous nous sommes posé la question de savoir quelle est la voie de relaxation dominante du **couronneSP** et de ses dérivés. Pour cela, nous avons étudié la photophysique de **met-couronneSP** et **met-DMOSP** (cf Fig. 1.1).

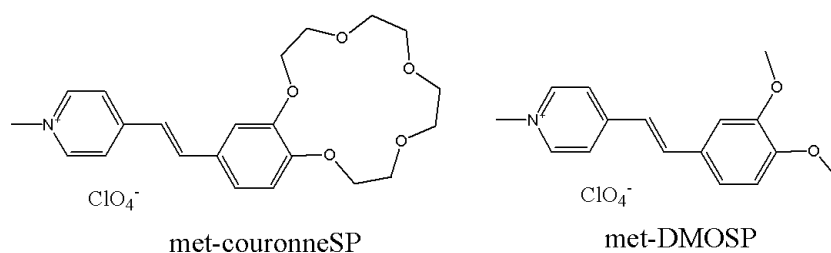


FIG. 1.1 – Formules de **met-couronneSP** et **met-DMOSP**

On peut noter que ces composés peuvent avoir deux conformères *syn* et *anti* déterminés par la position de l'oxygène situé en position méta sur le phényle par rapport à la double liaison, comme représenté sur la figure 1.2.

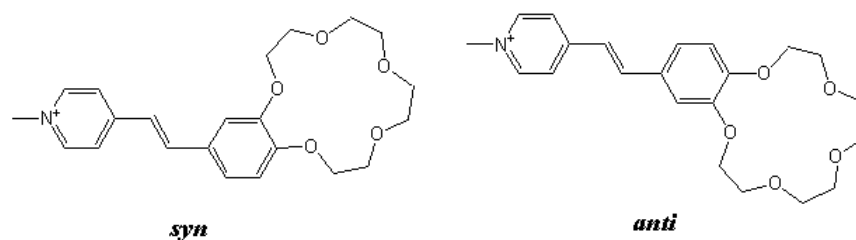


FIG. 1.2 – Conformations *syn* et *anti* de la molécule **met-couronneSP**.

1.1 Spectroscopie stationnaire

1.1.1 Etude des formes spectrales des bandes d'absorption et de fluorescence stationnaires

Les spectres d'absorption et de fluorescence de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile sont présentés sur la figure 1.3. Le spectre d'absorption est fait d'une bande principale située aux alentours de 395 nm. On observe également la présence de pics secondaires dans l'UV. Le spectre de fluorescence obtenu par excitation à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption est composé d'une bande unique située autour de 560 nm provenant de l'état de transfert de charge existant du donneur vers l'accepteur. Des calculs de chimie quantique ont confirmé le caractère de transition à transfert de charge pour la bande à 395 nm. Les bandes à 340 nm, 280 nm et 260 nm quant à elles correspondent à l'excitation des fragments moléculaires.

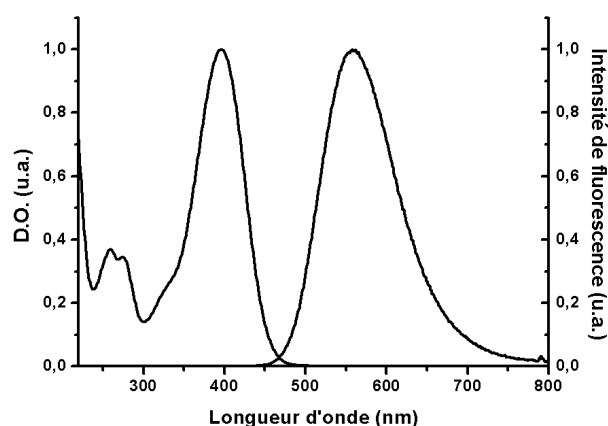


FIG. 1.3 – Spectres d'absorption et de fluorescence normalisés de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile.

La représentation des orbitales moléculaires HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (plus basse orbitale vacante) de la figure 1.4 illustre bien le caractère de transition à transfert de charge pour la bande à 395 nm.

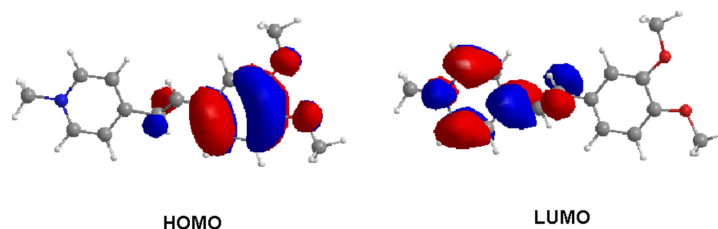


FIG. 1.4 – Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule **met-DMOSP**.

1.1.2 Influence de la nature du solvant

Les spectres stationnaires d'absorption et de fluorescence ont été enregistrés dans différents solvants. Les longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence ainsi que les coefficients d'absorptivité molaire, les rendements quantiques de fluorescence et le déplacement de Stokes sont résumés dans le tableau 1.5 en fonction du solvant utilisé.

Il apparaît que la variation de la position de la bande d'absorption de **met-couronneSP** en fonction de la polarité du solvant est importante. En ce qui concerne la variation de la position de la bande de fluorescence, on remarque que celle-ci est plus faible (seulement 3 nm en passant de éthylène glycol diméthyl éther à propylène carbonate). Par conséquent, la variation du déplacement de Stokes ou Stokes-shift, c'est-à-dire la variation de l'écart énergétique entre les bandes d'absorption et de fluorescence est essentiellement due à la variation de la position de la bande d'absorption en fonction des propriétés du solvant. La variation du déplacement de Stokes en fonction du paramètre Δf est représentée sur la figure 1.6. Le terme Δf est appelé polarisabilité d'orientation. Il renseigne sur le déplacement spectral dû à la réorganisation des molécules de solvant autour d'une molécule de soluté lors du changement de dipole en passant de l'état fondamental à l'état excité. Δf s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1.1)$$

où ϵ et n sont la permittivité relative et l'indice de réfraction du solvant.

La figure 1.6 montre également que le déplacement solvatochromique est plus important dans le cas de solvants protiques que quand on utilise des solvants aprotiques. Ceci indique un comportement différent de la molécule suivant le type de solvant utilisé. On peut soupçonner que dans les cas de solvants protiques, il peut exister une interaction

Solvant	Abbreviations	n	ϵ	λ_{abs} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{flu} (nm)	QY _{flu} (%)	Déplacement de Stokes (cm ⁻¹)
Acétonitrile	acn	1.342	35.94	396	52818	558	10.7	7331
Acétone	ac	1.356	20.56	398	52318	562	11.4	7332
Ethylène glycol diméthyl éther	egdme	1.379	7.2	397	48871	554	32.1	7138
Propylène carbonate	pc	1.420	64.92	395	48121	556	13.8	7330
Diméthylsulfoxyde	dmsO	1.478	46.45	397	45778	558	23.2	7267
Ethyle acétate	ea	1.370	6.02	393	43629	551	13.2	7296
Glycérol	gly	1.474	42.5	397	43625	544	23.3	6806
Ethanol	etoh	1.359	24.55	401	50111	552	15.2	6822
Eau	hoh	1.333	78.4	382	53087	545	3.9	7829
Méthanol	meoh	1.327	32.66	397	54237	555	9.1	7171
Butanol	buoh	1.397	17.51	405	45599	551	17.1	6542
Propanol	proh	1.384	20.45	404	50192	552	17.2	6636
Ethylène glycol	egoh	1.431	37.7	396	45750	551	21.5	7103

FIG. 1.5 – Indice de réfraction n , permittivité relative ϵ des différents solvants et propriétés stationnaires de **met-couronneSP**.

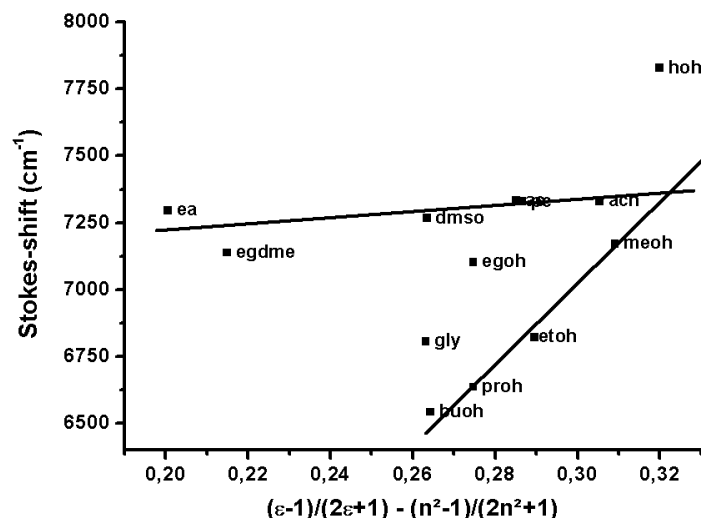


FIG. 1.6 – Courbe représentant le déplacement de Stokes en fonction de Δf pour la molécule **couronneSPméthylé** dans les différents solvants.

spécifique entre le solvant et la molécule avec par exemple, la formation de liaisons hydrogènes entre la partie alcool du solvant et les atomes d'oxygène de l'éther-couronne de **met-couronneSP**, ainsi probablement que la solvation du méthyl du côté accepteur exclusivement par les groupements alkyls du solvant [27]. Ces interactions vont modifier la force des groupements donneur et accepteur et par conséquent affecter le moment dipolaire de la molécule.

La variation de la position de la bande de fluorescence en fonction de la polarité quant à elle est faible.

Le moment dipolaire de **couronneSPméthylé** à l'état excité peut être estimé à partir du graphe représentant le déplacement de Stokes en fonction du paramètre Δf (cf figure 1.6). La relation entre le déplacement de Stokes et Δf est donnée par la relation de Lippert-Mataga [28],[29] :

$$\Delta\nu_{Stoke-shift} = \nu_{abs} - \nu_{fluo} = \frac{2(\mu_e - \mu_f)^2}{hca^3} \Delta f + constante \quad (1.2)$$

Dans ces équations, ν_{abs} et ν_{fluo} sont les nombres d'onde aux maxima d'absorption et de fluorescence, μ_f et μ_e sont les moments dipolaires de la molécule à l'état fondamental et à l'état excité, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et a le rayon de la cavité d'Onsager. Il faut souligner que le formalisme Lippert-Mataga est valide si le système molécule-solvant étudié vérifie en première approximation les conditions suivantes :

- la molécule a un dipole ponctuel et est plongée dans un milieu continu

- le moment dipolaire à l'état Franck-Condon et à l'état relaxé reste identique
- le volume et la forme moléculaire ne changent pas entre l'état fondamental et l'état excité

La taille de notre composé ainsi que la flexibilité du groupement central éthylène (cf figure 1.10) ne nous permettent pas de remplir strictement ces conditions pour des estimations de changement de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. Néanmoins, nous avons essayé d'estimer ce changement dipolaire à partir de nos données expérimentales. La pente de la droite modélisant le déplacement de Stokes en fonction de Δf calculée est de 1154 cm^{-1} pour les solvants aprotiques. En prenant pour valeur approximative de a le demi grand axe de l'ellipsoïde modélisant la molécule **couronneSPméthylé** soit $a \sim 7.5 \text{ Å}$, on trouve que $|\mu_e - \mu_f|$ vaut environ 6.9 Debye . Une valeur de $|\mu_e - \mu_f| \approx 7.2D$ a été trouvée en utilisant les simulations de chimie quantique faites sur MOPAC, ce qui paraît en assez bon accord avec les estimations expérimentales.

Dans le cas des solvants protiques, la pente est plus importante, indiquant une variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité plus grande. Là encore, cette différence peut provenir de l'interaction du solvant avec la molécule. Cette interaction est sans doute forte à l'état fondamental du fait des liaisons hydrogènes entre la partie alcool du solvant et les oxygènes de la couronne étherique. A l'état excité, ces oxygènes donneurs transférant partiellement leurs charges sur le pyridinium, l'interaction avec le solvant s'affaiblit. Compte tenu de ces observations, il est très difficile d'estimer quel est la valeur du moment dipolaire de la molécule dans ce type de solvants. De plus, la théorie de Lippert-Mataga n'est pas valide dans le cas d'interactions spécifiques soluté-solvant.

Il apparaît que les points du graphe correspondant à l'eau, l'éthylène glycol et le glycérol ne sont pas alignés avec les autres points correspondant aux solvants n-alcooliques. Ceci peut provenir du fait que ces trois solvants possèdent plusieurs fonctions alcool, ce qui peut leur conférer des propriétés de solvation différentes des autres solvants alcooliques.

1.2 Absorption transitoire

Le spectre d'absorption transitoire de la molécule **met-couronneSP** a été mesuré dans l'acétonitrile. La longueur d'onde d'excitation choisie est de 400 nm . Le signal en fonction de la longueur d'onde et du retard (carte P-S) obtenu lors de cette expérience pompe-sonde est donné sur la figure 1.7.

Cette carte P-S nous montre l'existence d'une bande d'absorption centrée autour de 450 nm et d'une bande de gain située initialement à 530 nm et qui se déplace au cours du temps vers 570 nm . Le spectre d'absorption à un délai de 20 ps est donné sur la figure 1.8.

Le spectre d'absorption transitoire mesuré (en noir) a été déconvolué en une somme de bandes de gain et d'absorption. Nous avons choisi de modéliser la bande de gain par la forme spectrale de la bande de fluorescence stationnaire de **met-couronneSP** située à 558 nm (en bleu). Il apparaît ainsi après décomposition en somme de gaussiennes, que le signal restant provient en fait de trois bandes d'absorption centrées à 450 nm , 510

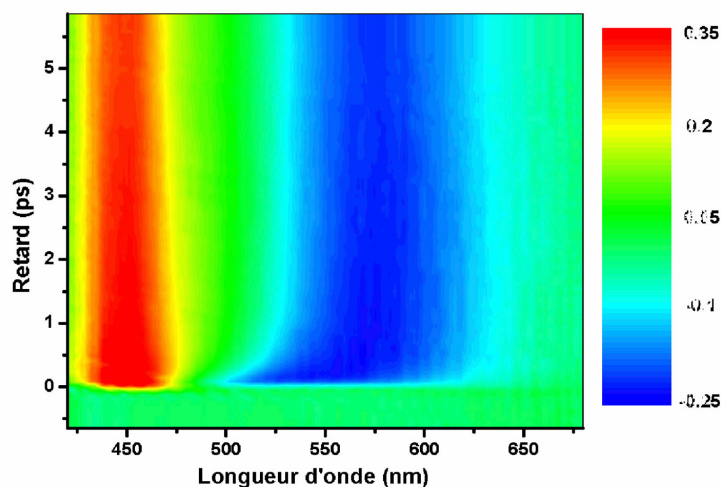


FIG. 1.7 – Carte P-S obtenue lors de l'expérience de mesure de l'absorption transitoire de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile.

nm et plus de $710\ nm$ (en vert). Il a été décrit dans la littérature [30] que les bandes d'absorption à $450\ nm$ et $510\ nm$ correspondent aux positions spectrales du cation radical du diméthoxystilbène. Il apparaît donc que dans le composé qui nous intéresse, le donneur n'est autre que le diméthoxyphényl et l'accepteur, le méthylpyridinium [31]. Des calculs de chimie quantique ont confirmé la présence de bandes d'absorption à 450 et $510\ nm$ pour le cation radical du diméthoxyphényl et à $720\ nm$ pour le radical de méthylpyridine.

Les cinétiques de la bande d'absorption et de fluorescence à respectivement $450\ nm$ et $580\ nm$ sont représentées sur la figure 1.9.

L'ajustement des deux cinétiques a été réalisé en utilisant un modèle à deux niveaux. Les bandes d'absorption et de gain montrent une décroissance principale avec une constante de temps d'environ $310\ ps$, ce qui est en accord avec le premier temps de relaxation de la fluorescence mesuré avec la caméra à balayage de fente que nous verrons dans la section suivante. La bande d'absorption montre une décroissance supplémentaire rapide en $2.1\ ps$. Ceci peut être expliqué par le changement de géométrie de la molécule à l'état excité entre l'état Franck-Condon et l'état relaxé. En effet, comme la montre la figure 1.10, les molécules **met-DMOSP** et **met-couronneSP** dans leur configuration Franck-Condon ont leurs groupements méthylpyridinium et diméthoxyphényl contenus dans deux plans parallèles mais légèrement décalés, tandis que dans leur état relaxé, les molécules sont complètement planes. Cette constante de temps de $2.1\ ps$ peut correspondre au temps nécessaire au passage d'une géométrie à l'autre.

La bande de gain quant à elle montre un retard d'apparition avec une constante de

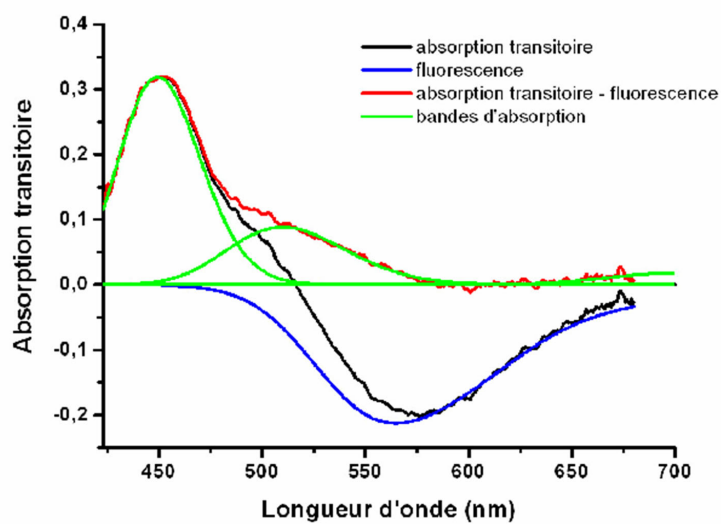


FIG. 1.8 – Spectre d'absorption transitoire de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile à 20 *ps*.

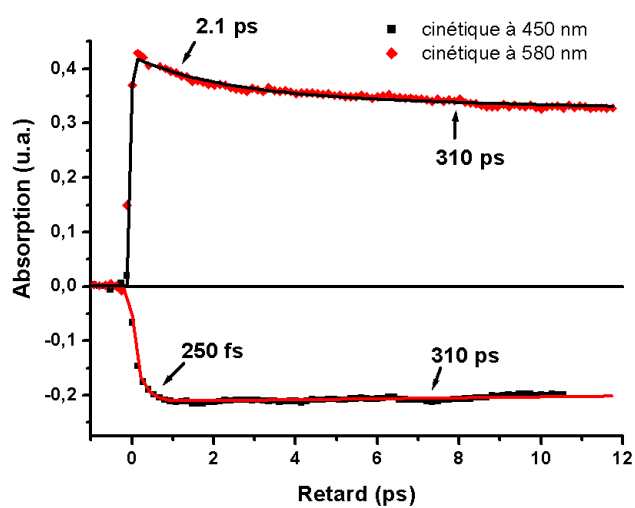


FIG. 1.9 – Cinétiques des spectres d'absorption transitoire de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile à 450 et 580 *nm*.



FIG. 1.10 – Géométrie de la molécule **met-DMOSP** à l'état excité dans l'état Franck-Condon et dans son état relaxé.

temps d'environ 250 *fs*. Ce retard d'apparition provient du solvatochromisme dynamique, responsable du déplacement de la bande de gain vers les grandes longueurs d'onde. Nous avons vu que lors de son excitation, la molécule **met-couronneSP** change la valeur de son moment dipolaire. Ceci a pour conséquence une réorganisation des molécules de solvant autour de la molécule, ce qui entraîne une diminution de l'énergie potentielle, autrement dit un déplacement de la bande de gain vers les basses énergies. Afin de mesurer de manière plus précise ce temps de solvation, nous avons tracé la variation de la position du maximum de la bande de gain en fonction du retard (cf figure 1.11).

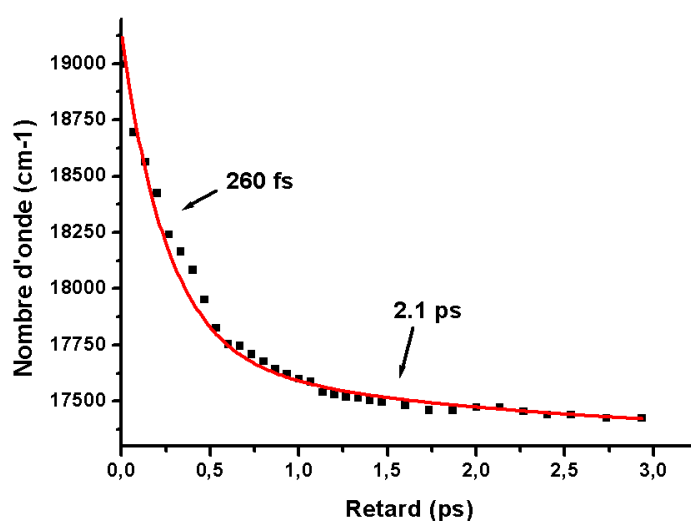


FIG. 1.11 – Variation de la position du maximum de la bande de gain en fonction du retard pour la molécule **met-couronneSP** dans l'acétonitrile .

Cette courbe a été ajustée par une décroissance bi-exponentielle ayant une constante de temps de 260 *fs* et une autre de 2.1 *ps*. Le premier temps de décroissance correspondant

à la constante de temps de la solvation de **met-couronneSP** par l'acétonitrile et est tout à fait en accord avec les constantes de temps de rotation des molécules d'acétonitrile que l'on peut trouver dans la littérature [32] . D'autre part, nous retrouvons un temps de décroissance plus long de 2.1 *ps* dû à la relaxation de la géométrie de la molécule à l'état excité, en accord avec la constante de temps mesurée sur la cinétique de la bande d'absorption.

1.3 Rendements quantiques d'isomérisation

Nous avons remarqué que les molécules de **met-couronneSP** et **met-DMOSP** soumises à irradiation voient leur spectre d'absorption modifié. Cela s'explique par l'isomérisation des molécules. Les spectres d'absorption de *met-couronneSP trans* et *cis* dans l'acétonitrile sont présentés sur la figure 1.12.

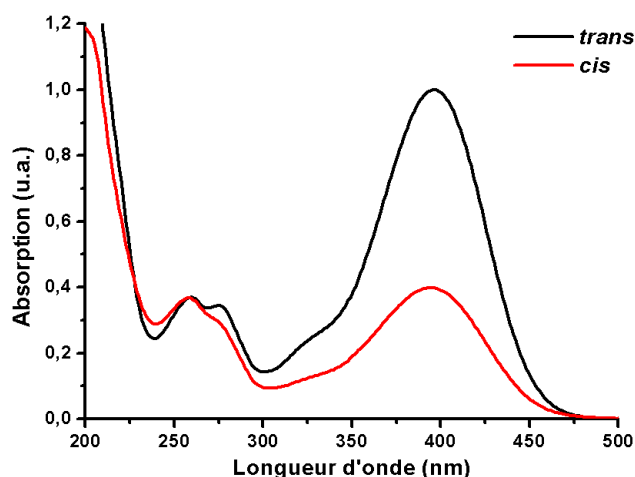


FIG. 1.12 – Spectres d'absorption normalisés de **met-couronneSP** dans la configuration *trans* et *cis* dans l'acétonitrile .

Le passage de l'état *trans* à l'état *cis* provoque un changement drastique de l'intensité de la transition à transfert de charge à 395 *nm*. En revanche, les pics secondaires situés dans l'UV ne sont pas affectés.

Les rendements quantiques de fluorescence Φ_{fluo} dans différents solvants ont été mesurés et sont résumés dans le tableau 1.13. Les rendements quantiques d'isomérisation sont eux aussi spécifiés, ainsi que les taux de branchement calculés à partir de la formule suivante :

$$tauxdebranchement = \frac{\Phi_{CT}}{1 - \Phi_{CT}} \quad (1.3)$$

Solvants	Abbré- viations	n	ϵ	Φ_{fluo}	Φ_{TC}	Φ_{CT}	Φ_d	$\Phi_{\text{fluo}} + \Phi_d$	Taux de branche- ment
Acétonitrile	acn	1.342	35.94	0.12	0.20	0.42	0.35	0.47	0.72
Acétone	ac	1.356	20.56	0.12	0.35	0.37	0.55	0.67	0.59
Méthylisobutyl cétone	mibk	1.396	13.11	0.22	0.2	0.69	0.64	0.86	2.23
Éthylène glycol diméthyl éther	egdme	1.379	7.2	0.30	0.31	0.56	0.70	1	1.27
Méthanol	meoh	1.327	32.66	0.10	0.17	0.43	0.30	0.40	0.75
Ethanol	etoh	1.359	24.55	0.16	0.24	0.71	0.82	0.98	2.45

FIG. 1.13 – Indice de réfraction n , permittivité relative ϵ des différents solvants, rendements quantiques de fluorescence Φ_{fluo} , rendements quantiques d'isomérisation trans-cis Φ_{TC} et cis-trans Φ_{CT} , rendement de torsion de la double liaison Φ_d et taux de branchement de la molécule **met-DMOSP** dans différents solvants.

Lors de son isomérisation, la molécule excitée passe de son état plan S1 à un état P* (état “fantôme”, [33]) où la double liaison est dans la conformation perpendiculaire (l'angle diédral est de 90 degrés). Cet état fantôme est supposé non fluorescent et relaxe par conversion interne jusqu'à l'état fondamental dans la conformation *trans* ou bien *cis* (cf fig 1.14).

Supposons que la seule voie de relaxation de la molécule *cis* excitée mène à l'état P*. Ainsi, le taux de passage de P* vers l'état fondamental *trans* vaut Φ_{CT} . On en déduit donc le taux de passage de P* vers l'état *cis* comme valant $1 - \Phi_{\text{CT}}$. Sachant que le rendement quantique d'isomérisation *trans-cis* Φ_{TC} est le produit du taux de passage de S1 *trans* vers P* (que nous noterons Φ_d) par le taux de passage de P* vers l'état fondamental *cis*, on trouve :

$$\Phi_d = \frac{\Phi_{\text{TC}}}{1 - \Phi_{\text{CT}}} \quad (1.4)$$

Les valeurs de Φ_d calculées ont été rajoutées dans le tableau 1.13. On remarque que dans la majorité des solvants, on a $\Phi_{\text{fluo}} + \Phi_d < 1$. Ceci indique que la fluorescence et l'isomérisation ne sont pas les seuls chemins par lesquels la molécule relaxe mais il existe une troisième voie de relaxation supplémentaire. On note également que pour les solvants très polaires, cette voie supplémentaire devient plus importante.

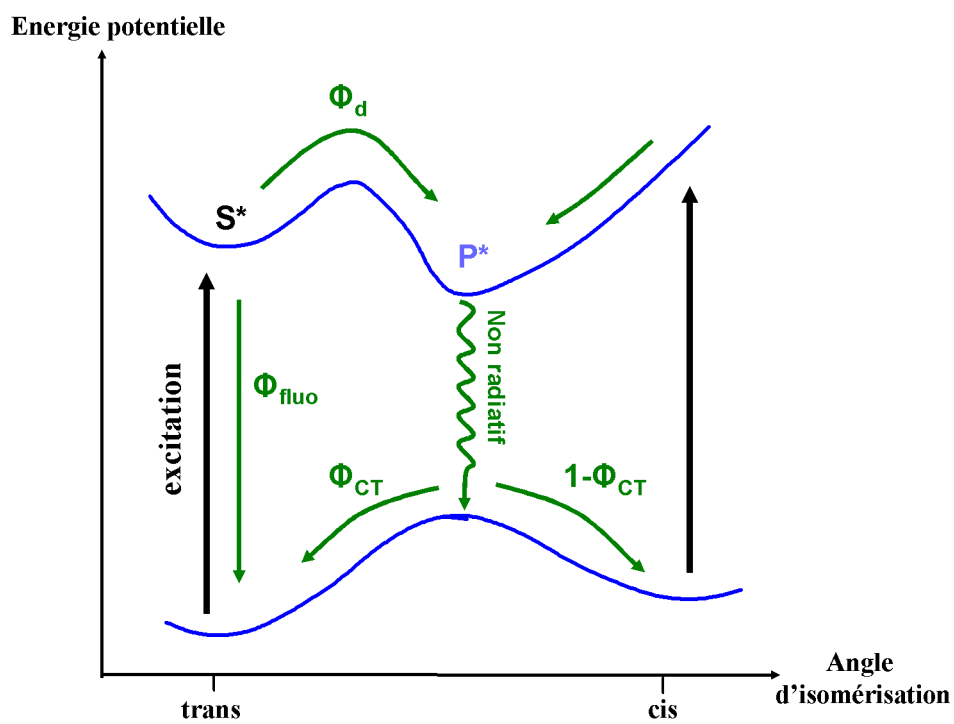


FIG. 1.14 – Schéma d'isomérisation de la molécule **met-couronneSP**.

1.4 Schéma de relaxation de la molécule met-couronneSP

La voie additionnelle qu'il est raisonnable d'envisager est la rotation ou "twist" du donneur. En effet, notre molécule possède trois liaisons flexibles situées entre deux groupements aromatiques. De plus, il a été déduit que la relaxation non-radiative due aux rotations autour des simples liaisons dans les composés stilbénoides devient d'autant plus importante que la polarité de l'environnement moléculaire est importante (effet "loose-bolt", [34]).

Le schéma de réaction de **met-couronneSP** envisagé est représenté sur la figure 1.15.

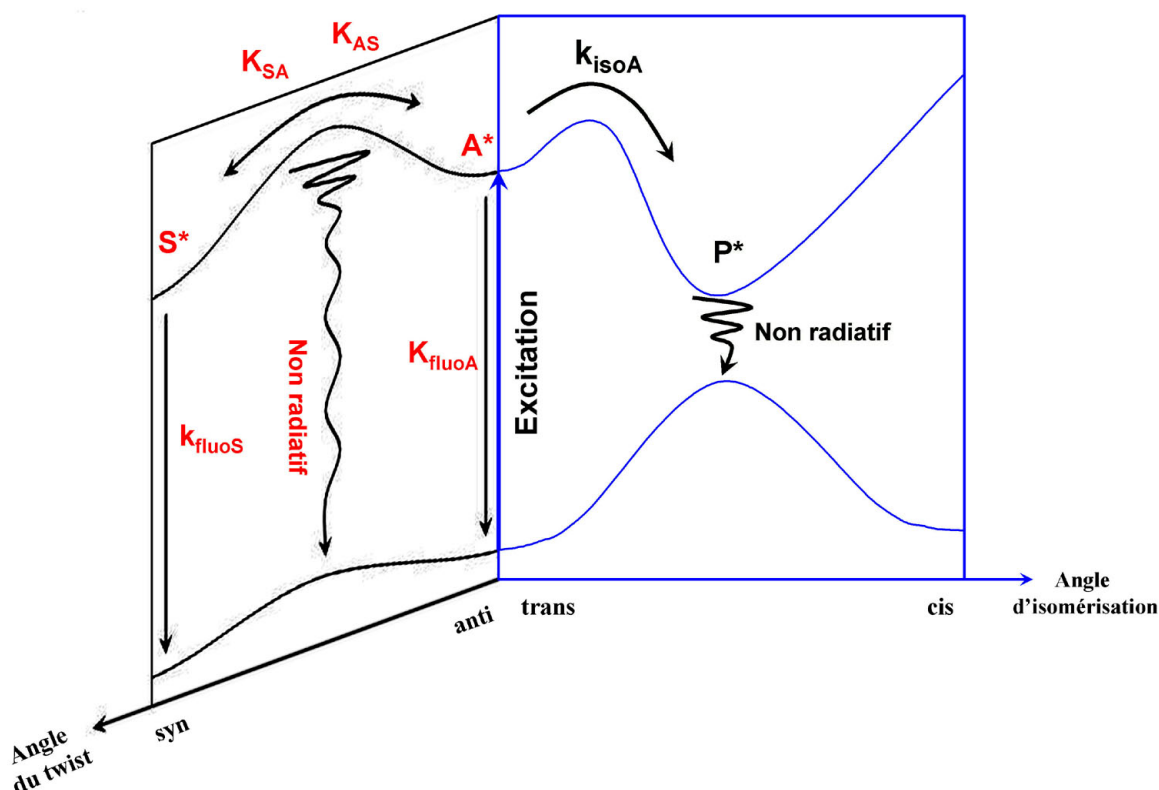


FIG. 1.15 – Schéma de réaction de la molécule **met-couronneSP**.

Des calculs de simulation quantique sur le programme MOPAC ont montré que la barrière existant entre les conformations *trans* et *cis* à l'état fondamental est supérieure à plusieurs kT . Ceci nous permet de déduire que les molécules ne peuvent pas changer d'isomère à l'état fondamental. En revanche, la barrière énergétique séparant les conformations *syn* et *anti* n'étant que d'environ $1.2 kT$, la population de **met-couronneSP** remplit les deux conformations possibles avec un rapport variable selon la température. Cependant, l'énergie potentielle de l'état fondamental *anti* étant inférieure à celle de l'état *syn*, la conformation *anti* est la plus probable.

Supposons la population des molécules initialement dans la conformation *anti*. Une fois excitée, la molécule **met-couronneSP** peut relaxer par trois voies possibles :

- (i) : en émettant de la lumière (fluorescence) avec la vitesse de relaxation radiative k_{fluoA}
- (ii) : par la voie d'isomérisation jusqu'à atteindre l'état fantôme P^* avec une constante k_{isoA} . Elle relaxe ensuite par conversion interne jusqu'à l'état fondamental dans la conformation *trans* ou bien *cis*.
- (iii) : Une troisième possibilité est la rotation du groupement donneur autour de la simple liaison avec la constante k_{AS} . Cette rotation conduit à un changement de conformation de *anti* vers *syn*. Une partie de la population atteignant un état twisté à 90 degrés peut relaxer par conversion interne vers l'état fondamental, le reste de la population atteignant la conformation *syn*. En effet, la molécule dans son état twisté étant très polaire, le couplage avec les molécules polaires du solvant est important, entraînant une relaxation non radiative appelée "loose-bolt".

Si au départ la molécule est dans la conformation *syn*, les différentes voies de relaxation possibles sont les mêmes mais cette fois avec les constantes k_{fluoS} , k_{isoS} et k_{SA} .

A priori, les équilibres à l'état excité et à l'état fondamental entre les molécules dans les conformations *syn* et *anti* sont différents.

Ainsi, par des mesures de fluorescence résolue en temps, nous allons essayer de prouver cela.

1.5 Fluorescence résolue en temps

1.5.1 Mesure d'une décroissance bi-exponentielle de la fluorescence

Des expériences de fluorescence résolue en temps de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile ont été réalisées. L'image obtenue à température ambiante ainsi que la cinétique sont représentées sur la figure 1.16.

La cinétique montre une décroissance bi-exponentielle. Un ajustement de la courbe par un modèle cinétique à deux niveaux nous a permis de trouver les constantes de temps égales à 310 et 650 ps.

Les durées de vie mesurées pour les molécules **met-DMOSP** et **met-couronneSP** dans différents solvants sont données dans le tableau de la figure 1.17.

Une étude plus en détail des images obtenues grâce à la caméra à balayage de fente nous permet d'observer des cinétiques différentes suivant la longueur d'onde de fluorescence considérée. La décroissance de la fluorescence située sur le côté bleu de la bande de fluorescence présente une première décroissance rapide correspondant au premier temps de relaxation évoqué plus haut, tandis que ce temps est invisible sur le côté rouge. Ceci est

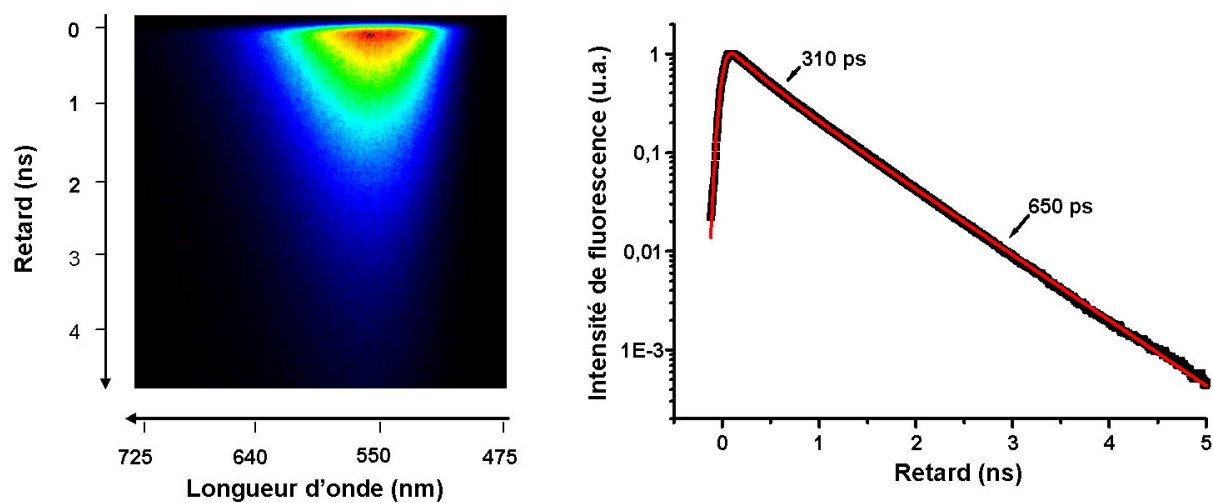


FIG. 1.16 – Image et cinétique de fluorescence résolue en temps de **met-couronneSP** dans l'acétonitrile .

			met-DMOSP		met-couronneSP	
Solvant	n	ϵ	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
Acétonitrile	1.342	35.94	124	585	310	650
Acétone	1.356	20.56	143	660		
Ethylène glycol diméthyl éther	1.379	7.2	226	899		
Méthylisobutyl cétone	1.396	13.11	304	1090		
Méthanol	1.327	32.66	125	572		
Ethanol	1.359	24.55	179	820		
Propanol	1.384	20.45	231	950		
Pentanol	1.407	13.9	230	1070		
Eau	1.333	78.4	65	230	112	355

FIG. 1.17 – Durées de vie de fluorescence de la molécule **met-DMOSP** et **met-couronneSP** dans différents solvants .

en accord avec le schéma de réaction proposé. L'état *anti* est préférentiellement peuplé à l'état fondamental ; après excitation, l'état *anti* se dépeuple au profit de l'état *syn*. Ceci explique une décroissance rapide de la fluorescence de la molécule dans la conformation *anti*. Or l'état *anti* ayant une énergie potentielle à l'état fondamental inférieure à celle de l'état *syn* et probablement supérieure dans l'état excité, sa fluorescence a une longueur d'onde plus petite que la fluorescence de la conformation *syn*. Ainsi, le côté bleu de la fluorescence correspond à l'émission des molécules *anti* et c'est bien de ce côté que l'on observe la décroissance rapide. Du côté rouge correspondant à l'émission des molécules dans la conformation *syn*, on s'attend à observer une montée lente de la fluorescence. Malheureusement celle-ci n'est pas observable car les bandes de fluorescence de *syn* et *anti* se superposent fortement.

L'existence de deux temps de relaxation semble confirmer la présence de deux barrières et donc de deux voies de relaxation possibles pour la molécule **met-couronneSP**. Ceci conforte l'hypothèse de l'existence d'un équilibre différent à l'état excité entre les molécules dans les conformations *syn* et *anti* par rapport à l'état fondamental. L'établissement de ce nouvel équilibre est responsable de la première constante de temps observée dans la décroissance de la fluorescence.

1.5.2 Mesure du déclin de fluorescence en fonction de la température

Une estimation de la hauteur de barrière vers l'isomérisation et le twist a été obtenue en réalisant des expériences de fluorescence résolue en temps. Les durées de vie de fluorescence de **met-couronneSP** et **met-DMOSP** dans l'acétonitrile à différentes températures sont données dans le tableau 1.18.

En utilisant la théorie d'Arrhénius qui nous donne la relation entre la durée de vie et la hauteur de la barrière énergétique suivante :

$$\frac{1}{\tau} = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (1.5)$$

où τ est la durée de vie de fluorescence, k est le facteur cinétique, ΔE est la hauteur de la barrière énergétique considérée, R la constante des gaz parfaits et T la température, nous allons traiter les résultats expérimentaux afin d'estimer les hauteurs des deux barrières potentielles présentes à l'état excité.

La figure 1.19 représente $\ln(\frac{1}{\tau_1})$ et $\ln(\frac{1}{\tau_2})$ en fonction de $1/T$ pour **met-couronneSP** et **met-DMOSP**.

Les pentes des droites modélisant nos points expérimentaux sur la figure 1.19 valent donc $-\frac{\Delta E}{R}$. Il apparaît que la barrière correspondant au premier temps de relaxation a une même hauteur de 6.6 kcal pour les deux composés mais une constante de vitesse k différente valant 299 ps⁻¹ pour **met-DMOSP** et 237 ps⁻¹ pour **met-couronneSP**. En revanche la barrière et la constante de vitesse correspondant au deuxième temps de relaxation est identique pour nos deux molécules avec un ΔE égal à 4.3 kcal et un k de 2.7 ps⁻¹.

met-couronneSP			met-DMOSP		
Température (°C)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	Température (°C)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
11	463	877	5.8	357	884
15	360	743	10	344	813
20	334	657	15	332	730
25.3	263	563	20	292	650
30.5	240	505	25	223	590
35.2	190	450	30	206	520
40	150	405	35	150	460
48	113	355	40	130	420
50	114	338	45	111	375
55.5		305	50	85	340
61		252	55	7	310
66		239	60		264
70.5		216	65		240
75		200	70		222

FIG. 1.18 – Durées de vie de **met-couronneSP** et **met-DMOSP** dans l'acétonitrile suivant la température .

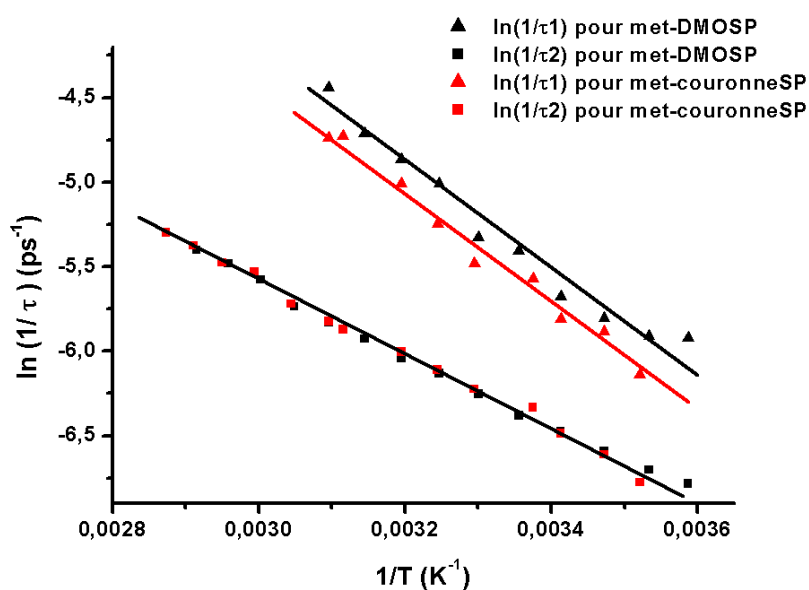


FIG. 1.19 – Logarithme de l'inverse de la durée de vie de **met-couronneSP** et **met-DMOSP** dans l'acétonitrile en fonction de l'inverse de la température .

Cependant nous n'avons pas tenu compte dans notre modèle de la variation de la viscosité du solvant lors de la variation de la température. Afin de faire apparaître dans cette relation la dépendance de τ en fonction de la viscosité η , nous utilisons le modèle de Kramers [35] qui est le plus largement utilisé pour la description de la dynamique de relaxation conformationnelle. La combinaison de ses idées avec des observations expérimentales a mené à l'expression de la loi empirique suivante :

$$\frac{1}{\tau} = k_0 \cdot \frac{1}{\eta^a} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad (1.6)$$

avec k_0 la constante de passage à l'état twisté et $0 \leq a \leq 1$. Les deux termes de cette expression représentent les contributions de deux différents facteurs contrôlant la rotation de groupement moléculaire. Le premier terme $k_0 \cdot \frac{1}{\eta^a}$ représente la friction du solvant ou les effets "dynamiques" s'opposant aux mouvements de parties de la molécule impliqués dans la relaxation conformationnelle. Le second terme $e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$ représente la barrière ou les effets "statiques" modélisés sous forme d'énergie d'activation pour les processus de relaxation conformationnelle.

Or la viscosité du solvant varie avec la température selon la loi suivante basée sur le modèle d'Arrhénius :

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{\frac{b}{RT}} \quad (1.7)$$

où η_0 représente la viscosité pour une température infinie et b est un coefficient d'activation.

En injectant l'équation 1.7 dans la formule 1.6, et en prenant en première approximation $a \approx 1$, on trouve :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_0}{\eta_0} \cdot e^{(-\frac{\Delta E}{R} - b) \cdot \frac{1}{T}} \quad (1.8)$$

Les viscosités de l'acétonitrile à plusieurs différentes températures ont été obtenues dans la littérature [36]. Ces valeurs ont été ajustées par une courbe exponentielle qui nous a permis de déterminer le paramètre b comme étant égal à 1.63 kcal et $\eta_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$. Par conséquent, on trouve que la constante de vitesse k qui vaut $k = \frac{k_0}{\eta_0}$ ne varie pas avec ce modèle tandis que les hauteurs de barrières se trouvent modifiées. On trouve une barrière énergétique correspondant au temps τ_1 de 8.22 kcal pour **met-DMOSP** et **met-couronneSP**. La barrière correspondant au temps τ_2 est de 5.92 kcal pour nos deux molécules.

Il apparaît donc que la différence entre les molécules **met-couronneSP** et **met-DMOSP**, à savoir la présence ou l'absence d'éther-couronne, influence principalement la constante de temps τ_1 . Or cette couronne va essentiellement "freiner" la rotation du donneur autour de la simple liaison, puisque le groupement mobile est beaucoup plus volumineux comparé à la molécule sans couronne. Ce mouvement de twist est un mouvement qui se fait de manière très rapide malgré une barrière énergétique élevée. Quant au mouvement de rotation de la double liaison centrale, la barrière à franchir est plus faible

mais la constante de vitesse est plus petite compte tenu du fait qu'il faut faire tourner un groupement moléculaire beaucoup plus gros que pour le twist.

L'analyse des amplitudes relatives des deux temps de relaxation mesurés en fonction de la température conforte elle aussi le schéma de relaxation proposé. En effet, nos études ont montré que lorsqu'on diminue la température, l'amplitude du signal correspondant à la première constante de temps τ_1 augmente par rapport à l'amplitude du signal décroissant en τ_2 . En effet, à basse température, essentiellement l'état *anti* est peuplé. L'écart de population à l'état excité entre les conformations *syn* et *anti* étant important, l'établissement de l'équilibre se traduit par une amplitude importante de la composante τ_1 .

1.6 Conclusion

L'étude de la photophysique de la molécule **met-couronneSP** a donc montré un comportement spécifique avec l'existence d'une voie de relaxation non-radiative par la rotation du groupement donneur autour de la simple liaison en plus de l'isomérisation. L'établissement d'un équilibre différent entre les conformations *syn* et *anti* de **met-couronneSP** à l'état excité est représenté par un temps de décroissance rapide de fluorescence. La deuxième constante de temps dans la relaxation de fluorescence correspond à la dépopulation de l'état excité par les voies non-radiatives. L'isomérisation, en tant que voie principale de relaxation, a été confirmée dans les solvants à polarité moyenne. Dans les solvants très polaires, une voie importante de relaxation non-radiative est associée à la configuration moléculaire correspondant au donneur de charge twisté à 90 degrés : effet "loose-bolt".

Chapitre 2

Dérivé de styrylpyridine contenant un thiophène

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement photophysique d'un dérivé de styrylpyridine méthylé où le groupement phényl a été remplacé par un groupement diméthylaminothiophène que nous désignerons pour simplifier par **met-DMATPE** (cf fig 2.1). Nous allons décrire ici la photophysique de **met-DMATPE**.

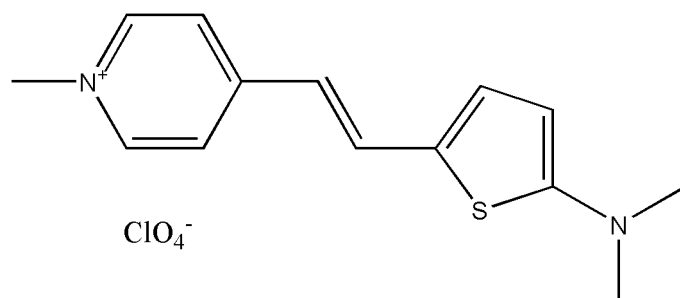


FIG. 2.1 – Formule du sel de perchlorate de **met-DMATPE**.

2.1 Etude par spectroscopie stationnaire

2.1.1 Etude des formes spectrales des bandes d'absorption et de fluorescence stationnaires

Les spectres d'absorption et de fluorescence de **met-DMATPE** dans l'acétonitrile sont représentés sur la figure 2.2. Le spectre d'absorption est constitué d'une bande principale située autour de 535 nm, correspondant à l'excitation de l'état de transfert de charge.

De faibles bandes d'absorption sont également visibles dans le proche UV à 326 nm, 295 nm et 270 nm.

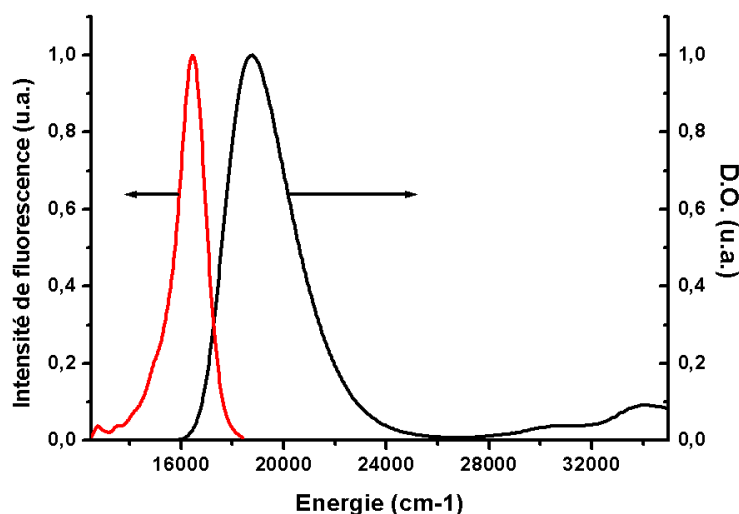


FIG. 2.2 – Spectres d'absorption et de fluorescence normalisés de **met-DMATPE** dans l'acétonitrile.

La bande de fluorescence obtenue par excitation correspondant au maximum de la bande d'absorption est composée d'une bande à 610 nm et d'un épaulement situé aux alentours de 650 nm . De plus, comparée à l'absorption, cette bande de fluorescence est beaucoup plus étroite.

Dans ces composés, l'existence de conformères rotationnels à température ambiante dans l'état fondamental mène à une très large bande d'absorption sans structure. Dans le cas de notre molécule, la différence d'énergie potentielle à l'état fondamental entre les deux conformations planes *syn* et *anti* (c'est-à-dire avec le fragment thiophène dans les deux orientations opposées) n'est que de 0.5 kcal/mol , avec une hauteur de barrière de 1.5 kcal/mol . Ceci explique la présence d'une large bande d'absorption sans structure. En revanche, la largeur de la bande de fluo réduite ainsi que la présence de structure vibronique indique une géométrie restreinte de l'état excité.

2.1.2 Influence de la nature du solvant

On retrouve une forme identique des bandes d'absorption et de fluorescence dans d'autres solvants. Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission, le Stokes-shift dans différents solvants, ainsi que l'indice de réfraction et la permittivité relative du solvant sont résumés dans le tableau 2.3.

Solvant	Abbrévia-tions	λ_{abs} (nm)	λ_{flu} (nm)	Stokes- shift (cm ⁻¹)	n	ϵ
Acétonitrile	acn	534	608	2279	1.342	35.94
Acétone	ac	534	607	2252	1.356	20.56
Ethylène glycol Diméthyl éther	egdme	533	604	2205	1.379	7.2
Méthylisobutylcétone	mibk	539	609	2132	1.396	13.11
Propylène carbonate	pc	535	607	2217	1.420	64.92
Méthanol	meoh	536	604	2100	1.327	32.66
Ethanol	etoh	540	605	1989	1.359	24.55
Eau	hoh	528	604	2383	1.333	78.4
Ethylène glycol	egoh	540	607	2044	1.431	37.7
Butanol	buoh	544	604	1826	1.397	17.51
Pentanol	peoh	546	603	1731	1.407	13.9
Glycérol	gly	543	605	1887	1.474	42.5

FIG. 2.3 – Longueurs d'onde d'absorption, d'émission et déplacement de Stokes de la molécule **met-DMATPE** dans différents solvants, indice de réfraction et permittivité relative des solvants.

2.1.2.1 Comportement photophysique de **met-DMATPE** dans les solvants aprotiques

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux variations des propriétés d'absorption et d'émission stationnaires de **met-DMATPE** dans les solvants aprotiques.

Moment dipolaire à l'état fondamental de **met-DMATPE dans les solvants aprotiques** Il apparaît que dans ce type de solvants, la polarité du solvant n'influence guère la longueur d'onde de la bande d'absorption. Ceci indique que le moment dipolaire de la molécule à l'état fondamental est relativement faible. En effet, le **met-DMATPE** est une molécule à transfert de charge comportant un fort groupement donneur,

le diméthylaminothiényl et un fort groupement accepteur cationique, le méthylpyridinium (ceci sera démontré un peu plus loin). On s'attendrait donc à un fort moment dipolaire et à une meilleure stabilisation de l'état fondamental dans les solvants fortement polaires que dans les solvants peu polaires, entraînant un déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde avec l'augmentation de la polarité de l'environnement [37]. Mais la taille des groupements moléculaires donneurs et accepteurs étant très importante, la distance les séparant est faible, ce qui provoque un début de délocalisation électronique du donneur vers l'accepteur dès l'état fondamental et réduit ainsi la valeur du moment dipolaire. Une simulation sur MOPAC nous a donné une estimation du moment dipolaire à l'état fondamental d'environ 8.9 *Debye*, ce qui représente une valeur relativement faible pour ce type de composés. La faible dépendance de la longueur d'onde d'émission en fonction de la polarité du solvant indique quant à elle un moment dipolaire à l'état fondamental et à l'état excité différents mais assez proches. L'analyse de la distribution des densités électroniques dans les orbitales frontières HOMO et LUMO (cf figure 2.4) obtenues par MOPAC nous confirme le caractère de transfert de charge pour la transition la plus basse en énergie.

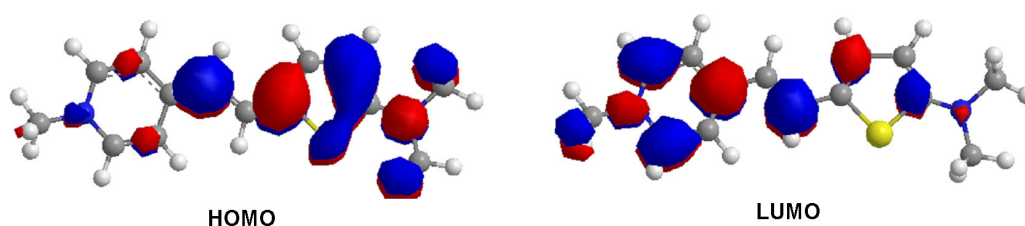


FIG. 2.4 – Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule **met-DMATPE**.

Ce déplacement des électrons provoque une modification du moment dipolaire qui se réduit ou bien peut changer de sens.

Moment dipolaire de met-DMATPE à l'état excité dans les solvants aprotiques

Une estimation de la valeur du moment dipolaire à l'état excité peut être obtenue en utilisant la relation de Lippert-Mataga 1.2 [28],[29].

La variation du déplacement de Stokes en fonction du paramètre Δf dans les différents solvants (protiques et aprotiques) est représentée sur la figure 2.5.

Pour les solvants aprotiques, nous trouvons que les points sont alignés sur une droite ayant pour coefficient directeur 970 cm^{-1} . Si l'on prend pour a la moitié de la longueur totale de la molécule soit $a \sim 7.2 \text{ \AA}$, on trouve que $|\mu_e - \mu_f|$ vaut environ 6.0 *Debye*. Considérant pour le moment dipolaire à l'état fondamental la valeur trouvée par simulation quantique sur MOPAC, $\mu_f = 8.9 D$, on obtient une valeur de μ_e égale à 2.9 *D*. Des calculs de simulations quantiques nous ont donné un moment dipolaire à l'état excité de 3.4 *D*, ce qui est en accord avec notre valeur donnée par la théorie Lippert-Mataga.

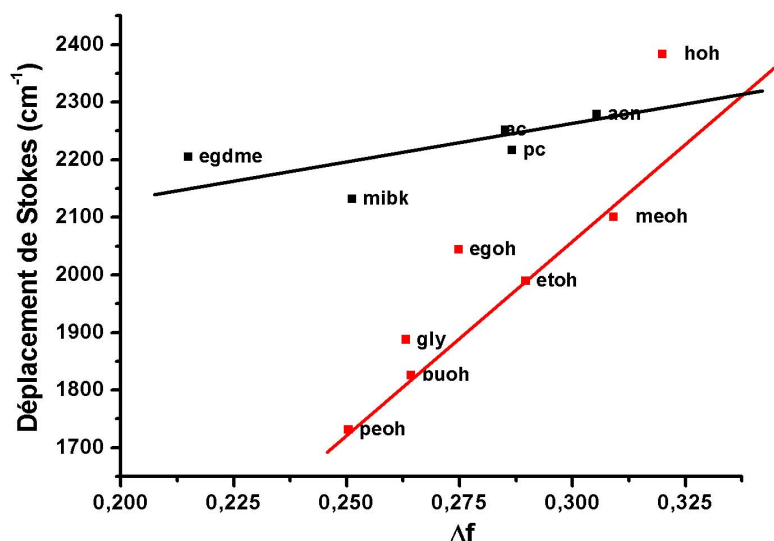


FIG. 2.5 – Courbe représentant le déplacement de Stokes en fonction de Δf pour la molécule **met-DMATPE** dans différents solvants.

2.1.2.2 Comportement photophysique du **met-DMATPE** dans les alcools

Nous nous intéressons à présent aux propriétés d'absorption et de fluorescence stationnaires de **met-DMATPE** dans les solvants protiques, qui semblent différentes de ce qu'elles sont dans les solvants non protiques.

Le tableau 2.3 montre que les longueurs d'onde d'absorption de **met-DMATPE** dans les alcools sont plus grandes que dans les solvants non protiques. Si l'on compare par exemple l'acétone et l'éthanol, bien que ces deux solvants aient une permittivité relative et un indice de réfraction très proches, la longueur d'onde d'absorption varie de 534 à 540 nm respectivement. Cette première constatation prouve que ce n'est pas la variation de polarité qui est responsable de ce déplacement spectral et laisse supposer l'existence d'interactions spécifiques entre le soluté et le solvant dès l'état fondamental. En effet, toutes ces molécules de solvant comportent un groupe hydroxyl et par conséquent peuvent former des liaisons hydrogènes avec notre composé de **met-DMATPE**. Ces liaisons hydrogènes peuvent apparaître au niveau du groupement diméthylamine qui présente un fort excès d'électrons. Le reste de la molécule **met-DMATPE** est solvatée par la partie moins polaire du solvant, c'est-à-dire par les groupements alkyl [27].

Cependant, la théorie de Lippert-Mataga n'étant pas valable dans le cas d'interactions spécifiques soluté-solvant, il ne nous est pas possible d'estimer la valeur du moment dipolaire à l'état excité dans les alcools.

2.1.3 Etude du rendement quantique de fluorescence en fonction de la viscosité du solvant

Les rendements quantiques de fluorescence du **met-DMATPE** ont été mesurés dans différents solvants et sont indiqués dans le tableau 2.6, en même temps que la viscosité du solvant, les durées de vie de fluorescence et les constantes de relaxation non-radiatives. La référence utilisée pour la détermination de ces rendements est le 9-10 diphénylanthracène dans le cyclohexane.

Solvant	Abbrévia-tions	Φ_{fluo} (%)	τ (ps)	η ($\cdot 10^{-3} \text{Pa.s}$)	K_{nr} (ns^{-1})
Acétonitrile	acn	0.13	5.5	0.39	181
Acétone	ac	0.19	6.5	0.32	154
Diméthylsulfoxyde	dms	0.81	28	2.47	35
Ethylèneglycol diméthylether	egdme	0.38	18	0.42	55
Méthylisobutylcétone	mibk	0.39	17	0.58	58
Propylène carbonate	pc	0.46	21	2.8	47
Ethylène glycol	egoh	0.94	54	21	18
Glycérol	gly	9.96	300	1400	3
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA		2510		$5 \cdot 10^{-2}$

FIG. 2.6 – Rendements quantiques de fluorescence et durées de vie de **met-DMATPE** dans différents solvants ainsi que dans le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et viscosité du solvant.

La variation du rendement quantique en fonction de la viscosité du solvant est représentée sur la figure 2.7.

Les points expérimentaux peuvent être reliés par une droite de manière assez correcte ($R=0.966$ sur une échelle log-log). Il semble donc qu'il existe une relation linéaire entre le rendement quantique de fluorescence de **met-DMATPE** et la viscosité de l'environnement.

Il apparaît que plus le solvant est fluide, plus la relaxation non-radiative est favorisée comparée à la relaxation radiative. Ce comportement semble indiquer que la relaxation non-radiative se fait via la rotation de larges groupements moléculaires. Ces mouvements se font facilement dans les solvants fluides mais sont freinés dans les solvants visqueux et même totalement gelés dans les matrices solides telles que le PMMA. Au cours de notre investigation, nous n'avons observé aucune isomérisation de la molécule de **met-**

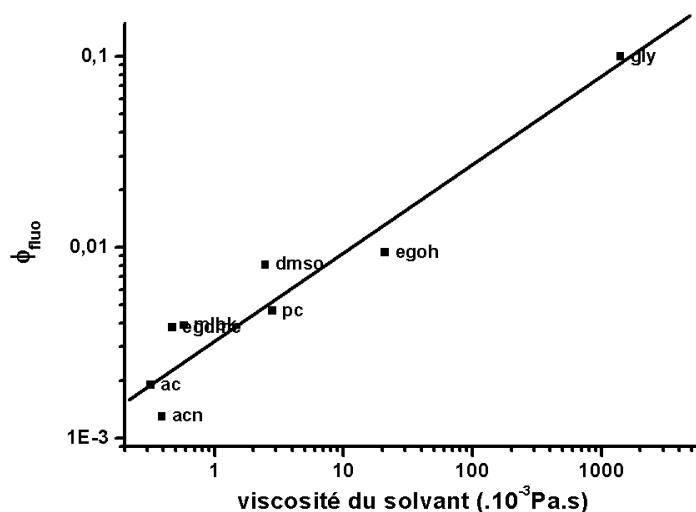


FIG. 2.7 – Rendement quantique de fluorescence de **met-DMATPE** en fonction de la viscosité du solvant.

DMATPE. Il semble donc que la seule voie de relaxation possible faisant intervenir le mouvement de gros groupements moléculaires soit la rotation du thiophène ou du cation méthylpyridinium autour de la simple liaison, ce qui conduit à la formation des états twistés et la relaxation type “loose bolt” à partir de ces états.

2.2 Etude de la fluorescence résolue en temps

2.2.1 Mesure des durées de vie de fluorescence

Les durées de vie de fluorescence du **met-DMATPE** dans différents solvants ont été reportées dans le tableau 2.6. Les cinétiques de décroissance de la fluorescence ont toutes été ajustées par une solution de l'équation différentielle décrivant la relaxation d'un système à un seul niveau (formule 2.7), comme le montre la figure 2.8.

Il apparaît que les durées de vie des états excités de **met-DMATPE** sont extrêmement courtes, notamment dans l'acétonitrile avec une constante de temps de 5.5 *ps*. Ceci suggère que la barrière énergétique entre l'état excité plan et l'état twisté est basse.

2.2.2 Durées de vie et rendements quantiques de fluorescence

La variation des rendements quantiques de fluorescence en fonction de la durée de vie dans les différents solvants est représentée sur la figure 2.9.

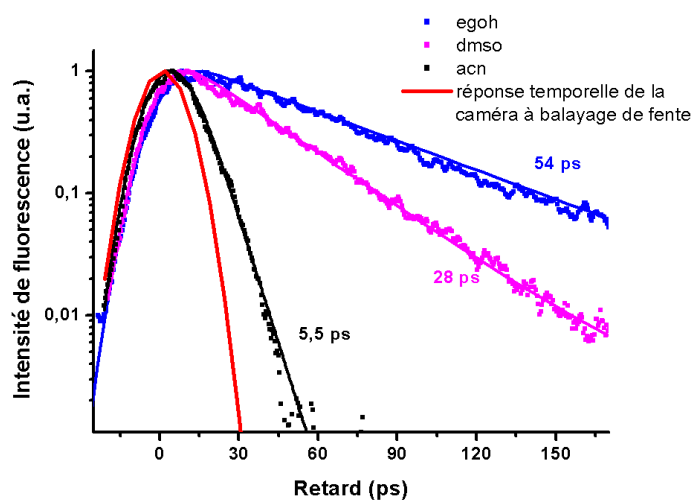


FIG. 2.8 – Courbes de fluorescence résolue en temps du **met-DMATPE** dans l'acétonitrile, éthylène glycol et diméthylsulfoxyde, et forme de la réponse temporelle de la caméra à balayage de fente.

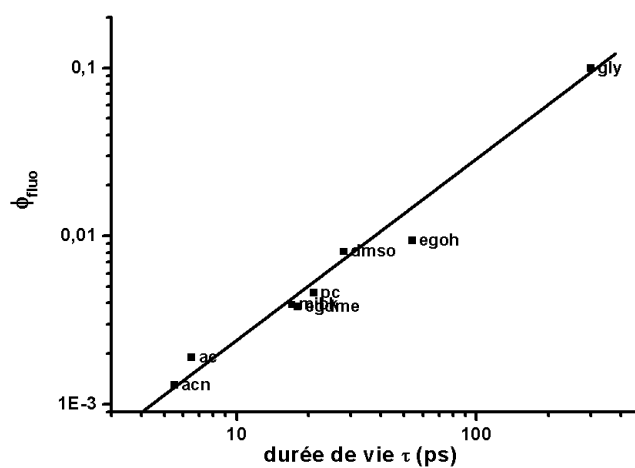


FIG. 2.9 – Variation du rendement quantique de fluorescence de **met-DMATPE** en fonction de la durée de vie dans différents solvants.

La figure 2.9 montre l'existence d'une relation linéaire entre la durée de vie τ et le rendement quantique de fluorescence Φ_{fluo} . Cette relation s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi_{fluo} = K_{fluo} \cdot \tau \quad (2.1)$$

avec K_{fluo} le taux de relaxation radiative. On trouve ainsi que $K_{fluo} = 0.34 \text{ ns}^{-1}$.

Sachant que la durée de vie τ et le taux de relaxation radiative K_{fluo} sont reliés par la formule suivante :

$$\tau = \frac{1}{K_{fluo} + K_{nr}} \quad (2.2)$$

on peut en déduire les constantes de relaxation non radiatives K_{nr} pour les différents solvants. Celles-ci sont données dans le tableau 2.6. Nous trouvons donc que pour tous les solvants utilisés, le rendement quantique de relaxation non-radiative Φ_{nr} calculé par la formule :

$$\Phi_{nr} = 1 - \Phi_{fluo} = \frac{K_{nr}}{K_{nr} + K_{fluo}} \quad (2.3)$$

est supérieur à 89% quel que soit le solvant, excepté les environnement figés tels que les matrices solides. Ceci montre que la voie de relaxation principale se fait par relaxation non-radiative. Dans notre cas, nous négligerons toute relaxation non-radiative entre l'état Franck-Condon relaxé (géométrie plane) et l'état fondamental, celle-ci n'existant pas dans quasiment tous les composés stilbénoides et les styrylpyridines avec l'azote en position meta [38]. Deux possibilités s'offrent alors : notre molécule peut relaxer soit par conversion interne (CI), soit par croisement intersystème (CIS), depuis un état de conformation différente de l'état Franck-Condon relaxé tel qu'un état twisté.

2.2.3 Etude des temps de décroissance de la fluorescence en fonction de la température

Afin de mesurer de manière plus précise la hauteur de la barrière énergétique menant à la relaxation non-radiative, nous avons réalisé des mesures de durée de vie de fluorescence de **met-DMATPE** à différentes températures, et ce dans différents solvants : le propylène carbonate (pc), le diméthylsulfoxyde (dmsO) et l'éthylène glycol diméthyl éther (egdme). Les durées de vie τ de fluorescence dans ces différents solvants en fonction de la température sont récapitulées dans le tableau 2.10.

Sur la figure 2.11, nous avons représenté $\ln \frac{1}{\tau}$ en fonction de l'inverse de la température.

Les points expérimentaux peuvent être ajustés par une droite, ce qui montre que notre composé suit une loi d'Arrhénius donnée par la formule 1.5.

Il apparaît que les hauteurs de barrières sont égales à 3.1, 3.7 et 1.8 *kcal* respectivement dans pc, dmsO et egdme, tandis que les constantes de vitesse valent 10.0, 22.9 et 1.2 *ps*⁻¹.

Afin de faire apparaître dans cette relation la dépendance de τ en fonction de la viscosité η , nous utilisons le modèle de Kramers qui a été introduit dans la partie précédente avec la formule 1.6.

PC			DMSO			EGDME		
Température (K)	Durée de vie τ de met-DMATPE (ps)	Viscosité η du solvant (mPa.s)	Température (K)	Durée de vie τ de met-DMATPE (ps)	Viscosité η du solvant (mPa.s)	Température (K)	Durée de vie τ de met-DMATPE (ps)	Viscosité η du solvant (mPa.s)
278.15	26.4	3.64	278.9	36	2.93	279.1	20.8	0.52
285.35	23.7	3.15	283.5	33.4	2.65	283.3	19.5	0.49
289.35	22.4	3.02	288.2	30.4	2.41	287.8	18.9	0.47
293.55	19.5	2.69	292.3	28.4	2.22	292.32	17.7	0.44
298.92	17.3	2.45	297.6	24.6	2.00	297.8	15.9	0.42
303.15	16.5	2.27	303.1	20.6	1.81	303.1	15.5	0.39
307.75	15.5	2.10	307.5	20	1.67	308	14.6	0.37
313.45	14.7	1.91	313	19	1.52	313.5	15.1	0.35
318.35	13.2	1.77	317.9	17.8	1.40	317.9	13.4	0.34
			322.9	14.7	1.29	322.9	13.6	0.32
			333.2	11.6	1.10	328	12.5	0.31
			342.9	9.2	0.95	332.9	12.2	0.29
						344.8	11	0.27

FIG. 2.10 – Durée de vie de fluorescence **met-DMATPE** dans 3 différents solvants et viscosité de ces solvants en fonction de la température .

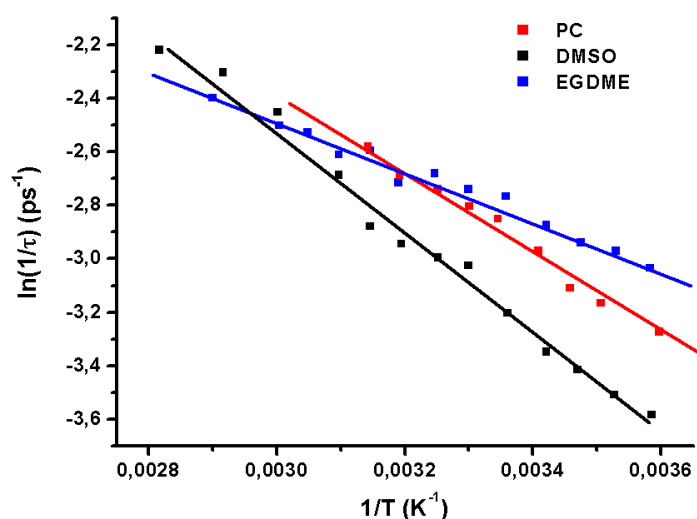


FIG. 2.11 – Variation du logarithme de l'inverse de la durée de vie de **met-DMATPE** en fonction de l'inverse de la température dans différents solvants.

Or la viscosité du solvant varie avec la température selon une loi basée sur le modèle d'Arrhénius (formule 1.7).

La viscosité de pc, dmso et egdme à plusieurs différentes températures ont été obtenues dans la littérature [39], [40], [41]. Ces valeurs ont été ajustées par la loi 1.7 qui nous a permis de déterminer le paramètre b comme étant égal à 3.16, 3.34 et 1.97 $kcal$ et $\eta_0 = 1, 2.10^{-5}$, $0, 7.10^{-5}$, et $1, 5.10^{-5}$ $Pa.s$ dans respectivement pc, dmso et egdme. Par conséquent, on trouve que la constante de vitesse k qui vaut $k = \frac{k_0}{\eta_0}$ ne varie pas avec ce modèle tandis que les hauteurs de barrières se trouvent modifiées. On trouve une barrière énergétique de 0.4 $kcal$ dans dmso et de -0.06 et -0.13 $kcal$ dans pc et egdme, ce qui correspond aux erreurs de mesures près à des barrières nulles.

Afin de vérifier que les hauteurs de barrière sont proches de zéro et de confirmer les vitesses de relaxation non-radiatives, nous avons tracé la durée de vie de fluorescence de **met-DMATPE** en fonction de la viscosité pour les différentes températures. Les résultats sont représentés sur la figure 2.12. Les viscosités des différents solvants aux températures de mesures sont mentionnées dans le tableau 2.10. Ces valeurs ont été obtenues par un ajustement des valeurs trouvées dans la littérature par une courbe suivant la loi 1.7.

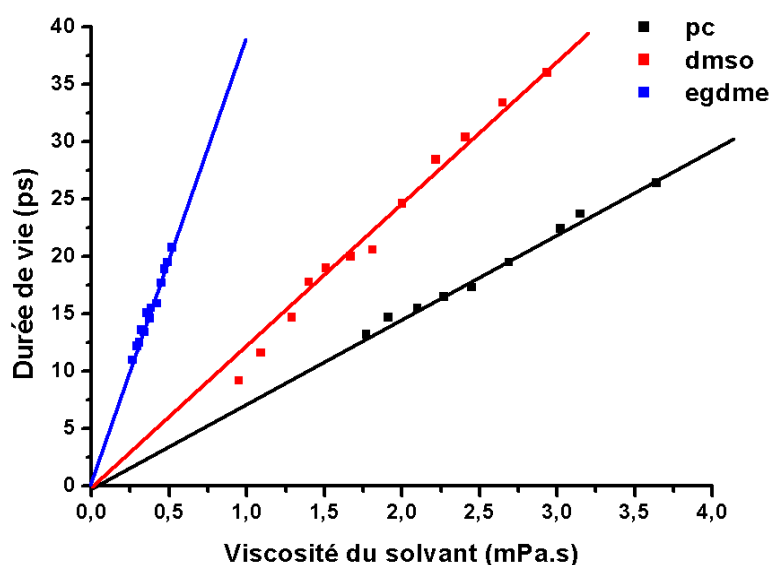


FIG. 2.12 – Durée de vie de fluorescence **met-DMATPE** dans 3 différents solvants en fonction de la viscosité .

Les points expérimentaux obtenus peuvent être ajustés par une droite. Cela démontre que la durée de vie et la viscosité sont directement proportionnelles, ce qui confirme que la hauteur de la barrière énergétique ΔE est nulle et $a \approx 1$ dans la formule 1.6.

Il semble donc qu'il n'y ait pas de barrière énergétique à franchir pour passer de l'état excité plan à l'état excité twisté, mais que seule la nature du solvant, c'est-à-dire sa polarité, influence la vitesse de passage à l'état twisté. En effet, la figure 2.12 montre une différence de pente selon le solvant. L'augmentation de la polarité du solvant lorsqu'on passe de l'éthylène glycol diméthyl éther au propylène carbonate s'accompagne d'une diminution de la pente valant $1/k_0$, c'est à dire d'une augmentation de la constante de passage à l'état twisté k_0 . Les valeurs de k_0 déterminées à partir du graphe de la figure 2.12 sont de $13,6 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ pour le pc, $8,16 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ pour le dmso et $2,49 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ pour egdme. A partir de ces valeurs de k_0 et des valeurs de η_0 déterminées précédemment, nous pouvons calculer la constante de vitesse k qui vaut $k = \frac{k_0}{\eta_0}$. Celle-ci est de 11 ps^{-1} pour pc, 11 ps^{-1} pour dmso et $1,67 \text{ ps}^{-1}$ pour egdme. Ces valeurs sont en accord avec les constantes de vitesse calculées précédemment, ce qui confirme que la hauteur de barrière est nulle. Dans dmso, cette nouvelle valeur de k diffère légèrement de la valeur trouvée précédemment. En effet, dans le cas de dmso, la hauteur de barrière, même si elle est faible, n'est pas nulle.

Il semble donc que l'augmentation de la polarité de l'environnement favorise la relaxation non-radiative.

2.3 Etude par absorption transitoire

2.3.1 Etude spectrale de l'absorption transitoire

Des expériences d'absorption transitoire ont été réalisées dans différents solvants tels que l'acétonitrile, egdme, dmso et donnent des figures similaires dans tous les cas. Le signal obtenu en fonction de la longueur d'onde et du retard ainsi que les spectres d'absorption transitoire pour différents retards dans le cas de l'acétonitrile sont présentés sur les figures 2.13 et 2.14.

Deux séries de mesures ont été réalisées. Dans un premier temps, les spectres transitoires ont été mesurés avec une excitation située à 500 nm puis dans un second temps à 540 nm . La superposition des spectres obtenus grâce à ces deux séries de mesures nous a permis d'obtenir des spectres vierges de tout artefact dû à la diffusion de la lumière excitatrice dans l'échantillon.

Les spectres transitoires obtenus montrent la présence d'une bande positive à 450 nm et de deux bandes négatives à 520 et 605 nm .

La bande positive située à 450 nm correspond à l'absorption de notre état excité singulet vers un état excité singulet supérieur.

La bande de gain est située aux alentours de 605 nm , ce qui correspond bien à la longueur d'onde de fluorescence mesurée à la fois lors des expériences d'émission stationnaire et de fluorescence résolue en temps. On constate que la position de cette bande de gain se déplace de quelques nanomètres vers les grandes longueurs d'onde au cours de temps. Ceci est dû à l'apparition d'une faible bande positive aux alentours de 570 nm que nous discuterons plus loin. La superposition de cette bande avec la bande de gain va réduire l'intensité

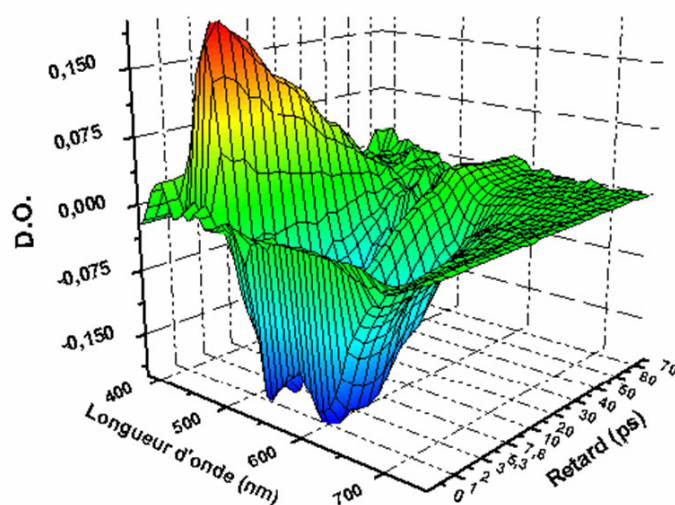


FIG. 2.13 – Signal en fonction de la longueur d'onde et du retard obtenu lors de l'expérience de mesure d'absorption transitoire dans l'acétonitrile de **met**-DMATPE.

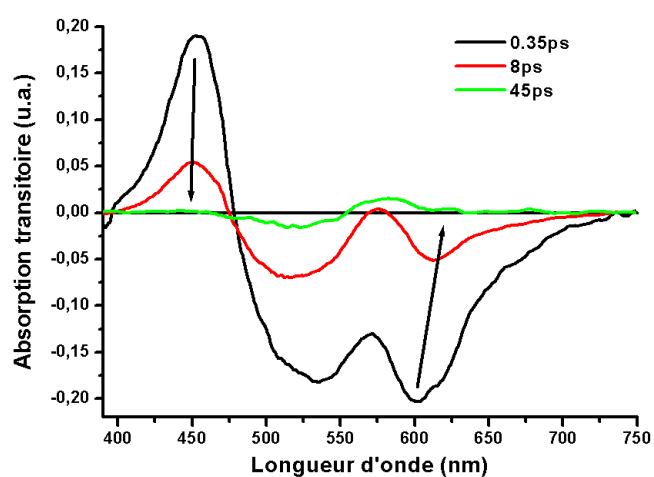


FIG. 2.14 – Spectres d'absorption transitoire de **met**-DMATPE dans l'acétonitrile pour différents retards.

du signal du côté bleu de la bande de gain et donc donner l'impression d'un déplacement spectral de cette dernière. Cependant, il existe un véritable déplacement spectral de la bande de gain dû au phénomène de solvation. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.1.2, les moments dipolaires à l'état fondamental et à l'état excité sont légèrement différents. Ceci va donc entraîner un phénomène de solvation, c'est-à-dire une réorientation des molécules de solvant entourant notre composé de **met-DMATPE** et donc une diminution de l'énergie potentielle provoquant un déplacement de la bande de gain vers le rouge. Dans le chapitre précédent, nous avons déjà vu ce phénomène se produisant dans **met-couronneSP**. Afin de prouver l'existence de ce phénomène de solvation, nous avons tracé l'évolution de la position en énergie du maximum de la bande de gain en fonction du retard. Ce graphe est représenté sur la figure 2.15.

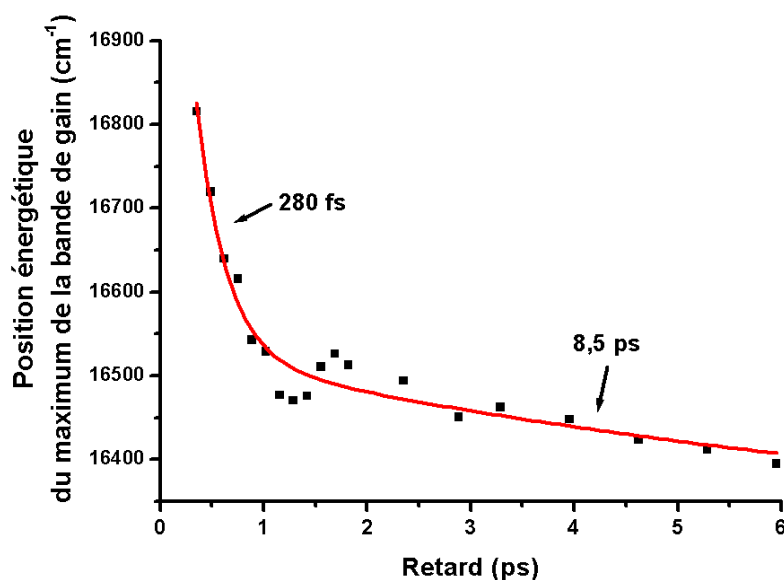


FIG. 2.15 – Position en énergie du maximum de la bande de gain de **met-DMATPE** en fonction du retard dans l'acétonitrile.

Il apparaît clairement que le déplacement de la bande de gain se fait avec deux constantes de temps différentes. Le déplacement rapide en 280 *fs* correspond au phénomène de solvation. La constante de temps trouvée est d'ailleurs très proche du temps de réorientation des molécules d'acétonitrile données dans la littérature [32]. Quant à la décroissance longue en 8.5 *ps*, elle correspond à l'apparition de la bande positive à 570 *nm* et à la superposition de cette dernière avec la bande de gain.

Le signal négatif présent autour de 520 *nm* provient quant à lui du phénomène de "bleaching", c'est-à-dire de la dépopulation de l'échantillon à l'état fondamental dû à la pompe. Cette dépopulation entraîne une diminution de l'absorption de l'état fondamental

de l'échantillon sur le trajet de la pompe comparée à l'absorption de l'échantillon au repos, ce qui engendre un signal négatif. Or nous avons vu avec les expériences stationnaires que l'absorption de l'état fondamental se situe aux alentours de 530 nm, ce qui est bien en accord avec la position spectrale du signal négatif dû au "bleaching".

Nous avons ensuite déconvolué les spectres d'absorption transitoire en une somme de bandes de gain et d'absorption, comme le montre la figure 2.16.

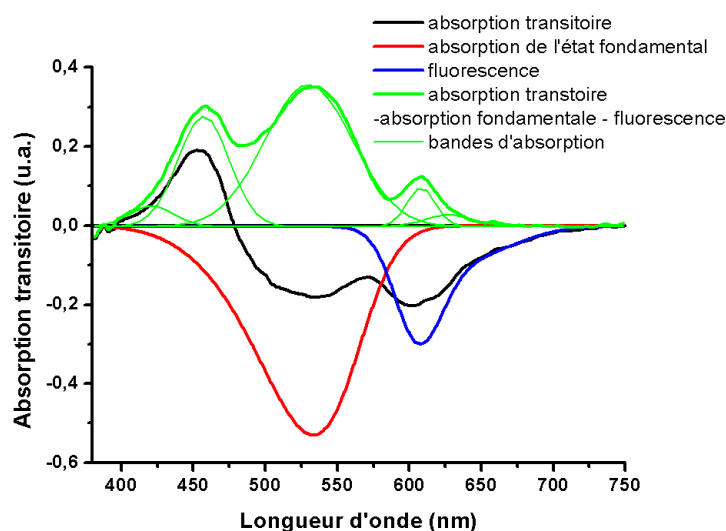


FIG. 2.16 – Déconvolution du spectre d'absorption transitoire de **met-DMATPE** dans l'acétonitrile à 300 fs.

On soustrait au spectre d'absorption transitoire mesuré le signal du gain que l'on ajuste grâce au spectre de fluorescence stationnaire préalablement mesuré ainsi que le signal du "bleaching" ajusté par le spectre d'absorption stationnaire de **met-DMATPE**. Cette différence nous donne un signal positif (en vert) que l'on tente de déconvoluer à son tour en une somme de bandes gaussiennes. Il semblerait que notre spectre d'absorption transitoire soit constitué de trois bandes principales d'absorption situées à respectivement 460, 530 et 610 nm.

Afin d'attribuer ces bandes d'absorption aux transitions électroniques de notre molécule à l'état excité, nous avons réalisé des calculs de chimie quantique sur le programme de simulation MOPAC. Il s'avère que le cation radical (2-diméthylamino)-(5-éthényl)-thiophène possède deux fortes bandes d'absorption très proches à 425 et 470 nm et une bande plus faible à 620 nm. Il semble donc que ce groupement moléculaire constitue le donneur de charge de **met-DMATPE**. Si l'on considère à présent uniquement le cation radical diméthylthiophène, celui-ci présente un très fort moment de transition à 540 nm [42].

Il semble donc à partir de ces observations et estimations de chimie quantique que le

donneur de charge est le (2-diméthylamino)-(5-éthényl)-thiophène et l'accepteur de charge est le reste de la molécule (méthylpyridinium). Ainsi, le mouvement de changement conformationnel responsable de la relaxation non-radiative de **met-DMATPE** est plus probablement dû à la rotation du groupement méthylpyridinium autour de la simple liaison C-C, la seule liaison flexible restant à l'état excité.

2.3.2 Cinétiques des états transitoires

Les cinétiques d'absorption et de gain ont été analysées pour tous les solvants. Le cas de egdme est présenté sur la figure 2.17.

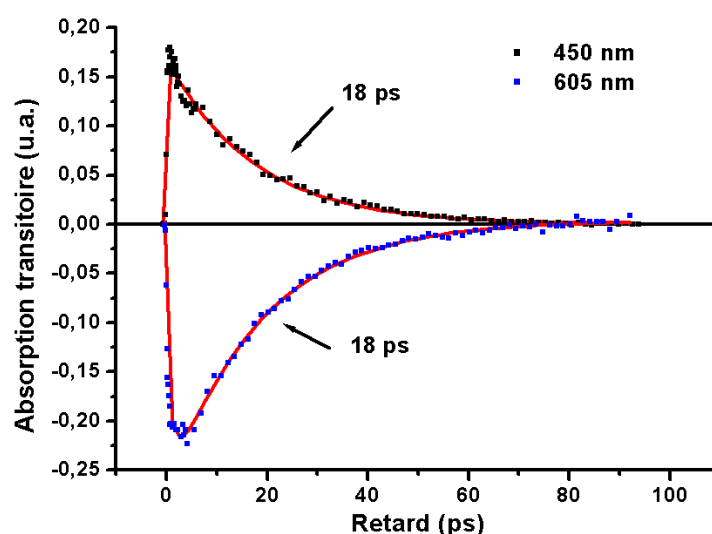


FIG. 2.17 – Cinétiques d'absorption transitoire de **met-DMATPE** dans egdme à 450 et 605 nm.

La cinétique d'absorption a été ajustée par une cinétique à un seul niveau. La cinétique de gain quant à elle montre deux différents temps d'évolution : un temps de croissance $\tau = 2.8 \text{ ps}$ qui correspond au phénomène de solvation et un temps plus long dû à la décroissance du gain. Les bandes d'absorption et de gain relaxent avec la même constante de temps $\tau = 18 \text{ ps}$. Cette constante de temps est en accord avec la durée de vie de fluorescence trouvée grâce aux expériences de fluorescence résolue en temps, et correspond donc à la durée de vie de l'état excité Franck-Condon relaxé.

La cinétique tracée à 495 nm dans l'acétonitrile représentant l'évolution de la population de l'état fondamental au cours du temps est représentée sur la figure 2.18. Cette bande décroît d'abord de manière rapide en 8 ps. Ce temps différent de la constante de temps de décroissance du gain de 5.5 ps indique que l'état fondamental n'est pas directement

repeuplé par relaxation radiative et non-radiative entre S_1 et S_0 , mais la relaxation se fait via un état intermédiaire dont la durée de vie non-radiative est de 8 ps.

On remarque de plus que cette cinétique comporte une deuxième composante très longue. Cette seconde constante de temps $\tau > 1$ ns peut raisonnablement être attribuée à la durée de vie d'un état triplet. En faisant le rapport d'intensité du signal de "bleaching" obtenu pour des temps longs et du signal initial, nous trouvons qu'environ 20% des molécules passent dans leur état triplet tandis que les 80% restant reviennent dans leur état fondamental avec une constante de temps de 8 ps. Le passage des molécules dans leur état triplet est également responsable de la bande d'absorption qui pousse aux alentours de 570 nm. La cinétique de cette bande à 578 nm est représentée sur la figure 2.18 et montre l'existence d'une relaxation très lente dont la constante de temps est la même que celle correspondant à la décroissance lente de la bande de "bleaching".

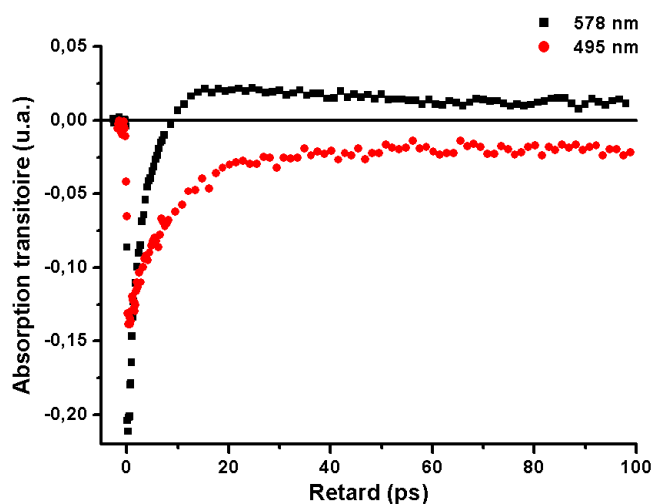


FIG. 2.18 – Cinétiques d'absorption transitoire de **met-DMATPE** dans l'acétonitrile à 495 et 578 nm.

2.4 Schéma réactionnel de la molécule met-DMATPE

Nos observations expérimentales, complétées par des calculs de chimie quantique sur le programme de simulation MOPAC, peuvent être interprétées par un schéma réactionnel simple décrit sur la figure 2.19.

Lors de son excitation, la molécule **met-DMATPE** passe de son état fondamental S_0 à un état singulet excité.

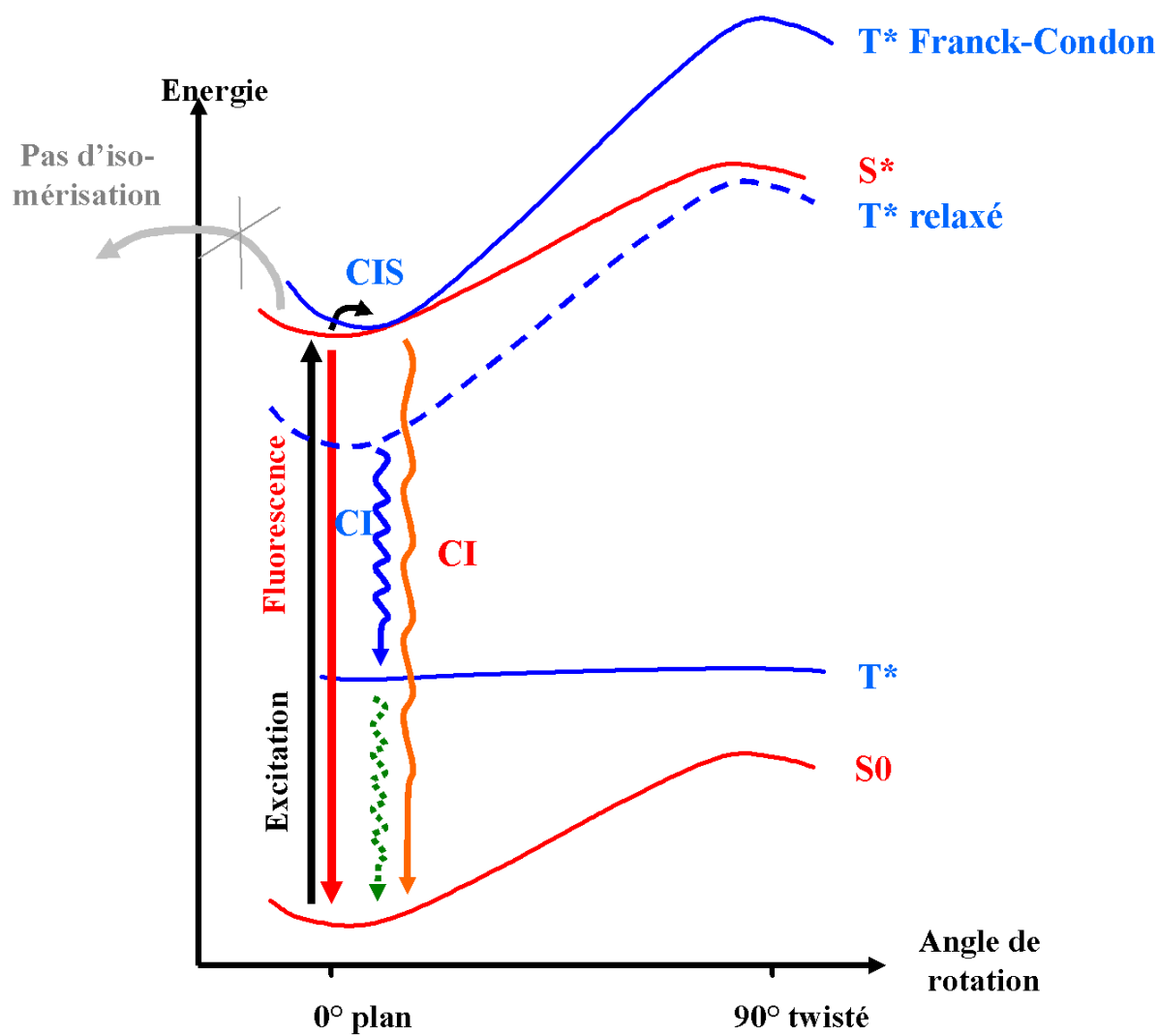


FIG. 2.19 – Schéma de relaxation de la molécule de **met-DMATPE**.

Il apparaît qu'il existe un état triplet excité dont l'énergie de formation est très proche de l'état singulet relaxé de géométrie plane.

Le passage de l'état singulet vers l'état triplet se fait par rotation (d'environ 20 degrés) du groupement méthylpyridinium autour de la simple liaison C-C. La barrière énergétique qui doit être franchie pour avoir croisement inter-système (CIS) est quasi nulle.

Il apparaît que cette CIS a lieu pour un angle de rotation très proche de l'état excité plan. Ceci est en accord avec nos résultats de fluorescence stationnaire montrant un spectre de fluorescence de **met-DMATPE** beaucoup plus étroit que le spectre d'absorption et présentant une structure vibronique. En effet, l'état excité fluorescent correspond à une configuration géométrique très limitée et bien déterminée des molécules qui doivent être dans leur configuration plane. Une très faible modification de l'angle de rotation du méthylpyridinium entraîne un passage rapide des molécules dans leur état triplet, interdisant ainsi toute fluorescence vers l'état fondamental. Ainsi, la fluorescence et le gain relaxent par des vitesses exceptionnelles (5.5 *ps* dans l'acétonitrile) dans les environnements liquides. Egalement, la limitation de la géométrie de l'état fluorescent explique l'étroitesse de la bande de fluorescence et l'apparition de structure vibronique. Ensuite, cet état triplet relaxe géométriquement, ce qui abaisse son énergie potentielle.

Cet état triplet relaxé peut ensuite relaxer par conversion interne vers l'état singulet fondamental ou vers un état triplet inférieur. Cette relaxation non-radiative de S1 par un état intermédiaire vers l'état fondamental ralentit la repopulation de ce dernier ; ainsi, la constante de temps de repopulation de l'état fondamental (8 *ps* dans l'acétonitrile) qui est plus grande que la constante associée à la relaxation du gain (5.5 *ps*) confirme ce passage dans des états intermédiaires. Bien que la vitesse de repopulation de l'état fondamental par relaxation non-radiative soit très grande, toute la population des états excités ne relaxe pas ainsi : une partie de la population moléculaire (environ 20%) relaxe jusqu'à l'état triplet le plus bas en énergie caractérisé par une longue durée de vie (> 1 *ns*).

2.5 Conclusion

Nous avons donc étudié la photodynamique d'un dérivé de styrylpyridine contenant un thiophène dans différents solvants. Le composé de **met-DMATPE** présente des propriétés remarquables de par sa durée de vie extrêmement courte. Les expériences stationnaires ont montré une forte dépendance des rendements quantiques de fluorescence en fonction de la viscosité de l'environnement et donc l'implication de mouvements de larges groupements moléculaires dans les processus de relaxation. Les expériences de fluorescence résolues en temps ont montré l'existence d'une barrière énergétique quasi-nulle vers les états twistés et une constante de vitesse d'autant plus grande que la polarité du solvant augmente. Enfin, les expériences d'absorption transitoire ont révélé la présence d'états triplets et donc l'intervention de la CIS dans les processus de relaxation. Cette CIS qui est la voie principale de relaxation est ultra-rapide et ultra-efficace.

Quatrième partie

La molécule de styrylpyridine avec
couronne : une molécule
fonctionnalisée

Nous avons vu dans la partie III de nouveaux complexes à transfert de charge intramoléculaire, basés sur le styrylpyridine et dont la force du donneur est variable. Dans cette partie, nous allons une fois encore modifier le groupement donneur de notre composé, mais cette fois, le choix de ce groupement va être orienté par une volonté de fonctionnalisation de la molécule avec la substitution d'un macrocycle oxo-polyétherique pouvant associer des cations métalliques. Nous étudierons d'abord les propriétés de complexation de ce nouveau composé par titrage spectrophotométrique puis nous vérifierons les stœchiométries des complexes par analyse des temps de réorientation.

Chapitre 1

Un dérivé de styrylpyridine fonctionnalisé : étude des propriétés de complexation

La détection sélective d'ions est un défi scientifique à l'enjeu économique considérable. En effet, les applications de ces recherches peuvent être multiples : ces capteurs chimiques sélectifs peuvent par exemple être utilisés pour l'analyse ionique dans l'industrie, le diagnostic clinique ou encore dans l'environnement [43], [44], [45].

Les éther-couronnes sont des unités de complexation bien connues dans les fluoroionophores [46], [47], [48]. Elles possèdent des propriétés de complexation sélectives pour les cations métalliques alcalins et alcalino-terreux. De plus, il a été montré que le 4-styrylpyridine est capable de former des complexes avec les sels de Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} à travers la coordination du cation métallique avec l'atome d'azote de la partie hétérocyclique [49], [50].

La combinaison du 4-styrylpyridine avec un éther-couronne conduit donc à la formation d'un récepteur ditopique **couronneSP** où les ions alcalins et alcalino-terreux se fixent dans la couronne tandis que les métaux lourds et les métaux de transition se fixent sur la pyridine.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les réactions de complexation de **couronneSP** avec différents cations grâce à la variation des propriétés optiques résultant du phénomène de reconnaissance. Il s'agit de caractériser les complexes organo-métalliques formés : site de fixation des cations, stoechiométrie ligand-cation...

1.1 Principe de fonctionnement

1.1.1 Conception d'un complexe à transfert de charge ditopique

La conception de la molécule étudiée repose sur la combinaison d'un ionophore, c'est-à-dire d'un centre de reconnaissance de cations, et d'une molécule fluorescente appelée

fluorophore. La fixation d'un cation sur l'ionophore change les propriétés d'absorption et/ou d'émission du fluorophore, comme schématisé sur la Fig. 1.1.

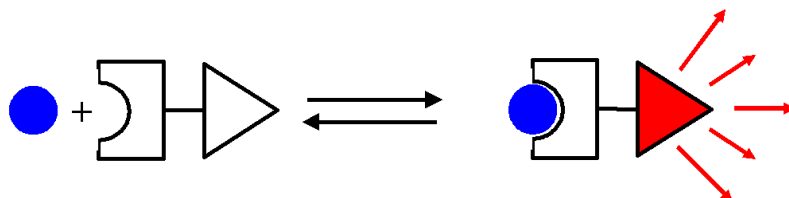


FIG. 1.1 – Schéma représentant les variations de propriétés optiques du fluorophore dues à l'acceptation d'un ion par l'ionophore.

En effet, la molécule étudiée présente un transfert de charge dirigé du groupement donneur vers le groupement accepteur, chacun de ces groupements ayant la possibilité de fixer des cations différents. Si le cation se fixe sur le côté accepteur, les charges négatives de ce dernier se déplacent vers le cation, ce qui accroît la force de l'accepteur. Par conséquent, le transfert de charge augmente. En revanche, si le cation se fixe sur le côté donneur, la force de celui-ci va diminuer à cause du déplacement de ses charges négatives sur la particule chargée. Le transfert de charge va donc diminuer. Cette variation du transfert de charge lors de la complexation va induire des changements photophysiques de la molécule et notamment des changements des propriétés d'absorption et de fluorescence.

1.1.2 Description de la molécule couronneSP

Notre molécule **couronneSP** entre dans la catégorie des molécules décrites ci-dessus. Plus précisément, il s'agit d'une molécule polaire présentant un transfert de charge : la pyridine ayant un défaut d'électrons est l'accepteur de cette molécule. Le styryl quant à lui, montrant un excès d'électrons, est un donneur de charge, dont la force est largement renforcée par la présence de l'éther-couronne. De plus, les parties donneuse et accepteuse de **couronneSP** sont des centres de complexation pour les cations métalliques.

Un schéma récapitulatif des propriétés de **couronneSP** est donné Fig. 1.2.

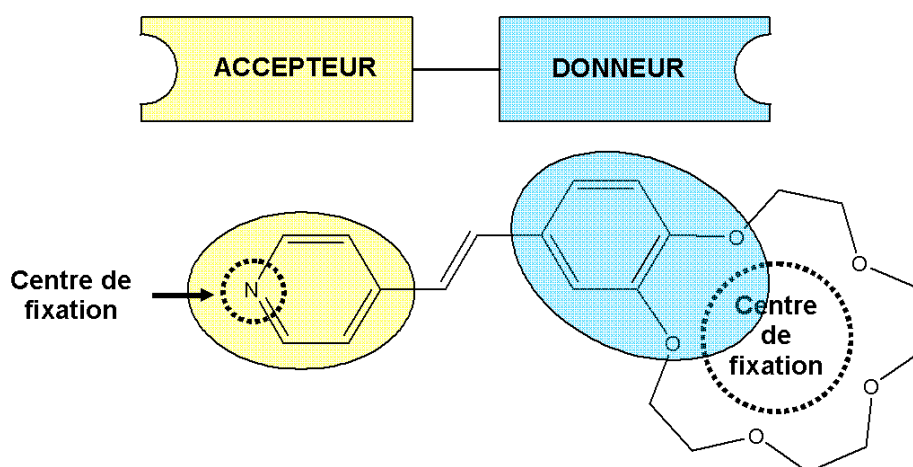


FIG. 1.2 – Schéma de la molécule **couronneSP** résumant ses propriétés de transfert de charge et de complexation.

1.2 Etude des propriétés de complexation par spectroscopie stationnaire

1.2.1 Modifications des propriétés d'absorption et de fluorescence stationnaires lors de la complexation

Le spectre d'absorption de l'isomère *trans* de **couronneSP** dans l'acétonitrile montre une forte transition électronique située autour de 330 nm, comme le montre la figure 1.4. Cette transition est principalement due au transfert de charge existant au sein de la molécule. Son spectre d'émission se situe quant à lui autour de 425 nm.

L'ajout d'acide perchlorique $HClO_4$, ou de solutions de perchlorates de Cd^{2+} et de Hg^{2+} résulte en un déplacement bathochromique (vers les grandes longueurs d'onde) des bandes d'absorption et de fluorescence par rapport à celles du ligand seul. Ce comportement révèle une complexation de H^+ , Cd^{2+} et Hg^{2+} sur l'azote de la pyridine. En effet, lors de ce type de complexation, la force de l'accepteur augmente, ce qui se traduit par un déplacement des bandes d'absorption et d'émission vers les basses énergies (cf. Fig. 1.3). Les flèches verticales montrent la disparition de la bande d'absorption du ligand et la croissance de la bande d'absorption du complexe.

En revanche, l'ajout de perchlorate de cations métalliques alcalineux-terreux tels que Mg^{2+} et Ba^{2+} dans l'acétonitrile provoque un déplacement hypsochromique (c'est-à-dire vers les courtes longueurs d'onde autour de 310 nm) de la bande d'absorption de **couronneSP** ainsi que de sa bande de fluorescence, comme représenté sur la Fig. 1.4.

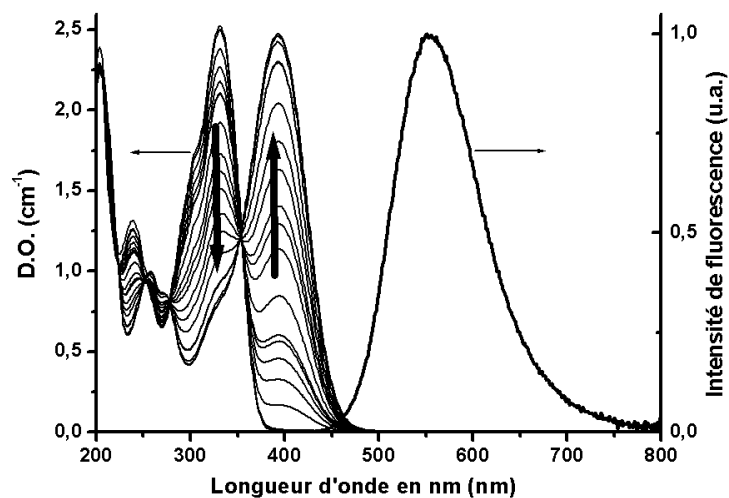


FIG. 1.3 – Variation des spectres d'absorption de **couronneSP** avec l'addition de HClO_4 et spectre de fluorescence du complexe de **couronneSP** avec H^+ dans l'acétonitrile. La concentration initiale de **couronneSP** est de 10^{-4}M et les spectres sont mesurés après chaque ajout de $0,1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de cations.

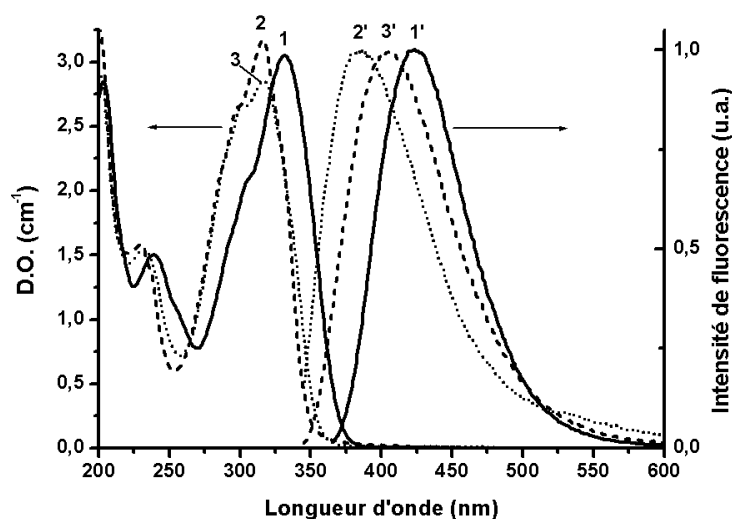


FIG. 1.4 – Courbes d'absorption et de fluorescence de **couronneSP** (1,1') et des complexes avec Mg^{2+} (2,2') et Ba^{2+} (3,3') obtenues dans l'acétonitrile pour une concentration initiale de $[\text{couronneSP}] = 1,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

Ce déplacement hypsochromique des bandes d'absorption et de fluorescence met en évidence la complexation des cations alcalino-terreux dans la couronne. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.1, au cours de ce type de complexation la force du donneur diminue et les bandes d'absorption et de fluorescence se déplacent vers les hautes énergies [51].

1.2.2 Détermination des stœchiométries et des constantes de complexation

Après avoir observé le lieu de fixation des différents cations sur la molécule **couronneSP**, nous avons cherché à déterminer les stœchiométries des différents complexes formés ainsi que leurs constantes d'équilibre.

Pour ce faire, nous avons employé une méthode de titrage photométrique. À partir d'une solution de **couronneSP** de concentration connue, on mesure le spectre d'absorption stationnaire initial puis les spectres après ajouts successifs de petites quantités connues de cations (cf. Fig. 1.3). L'expérience consiste ensuite à tracer la courbe de variation de l'absorbance à une longueur d'onde donnée en fonction de la concentration de cations ajoutée ou en fonction du rapport molaire des cations sur le ligand seul (cf Fig. 1.5). La longueur d'onde choisie correspond habituellement à la bande d'absorption principale qui apparaît ou disparaît.

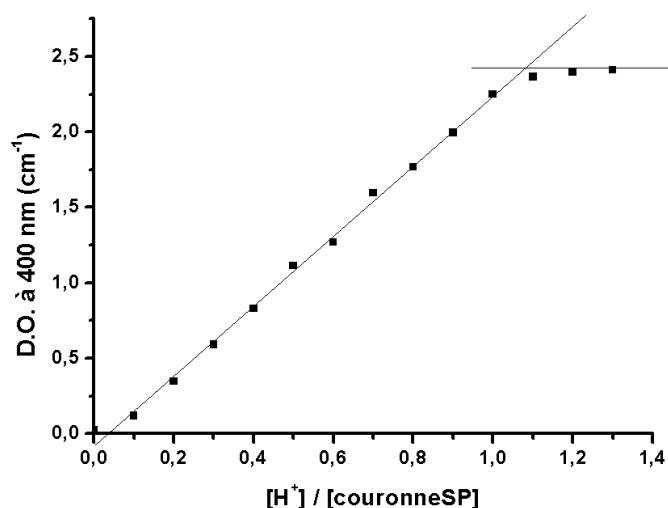


FIG. 1.5 – Courbes de variation de l'absorbance de la solution de **couronneSP** de concentration initiale $10^{-4}M$ en fonction de la concentration de H^+ ajoutée.

Ces courbes nous permettent de déduire la stœchiométrie des complexes formés, ainsi

que leurs constantes de formation. En effet, prenons l'exemple de la formation d'un complexe de stoechiométrie 1 : 1. La réaction de complexation s'écrit de la manière suivante :



avec L le ligand, M le cation et n un coefficient entier. La constante d'équilibre K s'écrit quant à elle :

$$K = \frac{[M_nL]}{[L][M]^n} \quad (1.1)$$

où $[L]$, $[M]$ et $[M_nL]$ sont les concentrations du ligand, du métal et du complexe en solution.

L'absorbance A_0 du ligand seul est proportionnelle à sa concentration c_0 :

$$A_0 = ac_0 \quad (1.2)$$

où a est le coefficient d'absorptivité molaire du ligand. Après ajout d'une quantité connue de cations à la concentration c_M , l'absorbance devient :

$$A = a[L] + b[M_nL] \quad (1.3)$$

avec b le coefficient d'absorptivité molaire du complexe.

En plus de cette relation, nous avons :

$$c_0 = [L] + [M_nL] \quad (1.4)$$

$$c_M = [M] + n[M_nL] \quad (1.5)$$

Si on ajoute un excès de sel, le ligand est entièrement complexé, et l'absorption atteint sa valeur limite A_{lim} :

$$A_{lim} = bc_0 \quad (1.6)$$

A partir des équations 1.1 à 1.6, on trouve que :

$$\frac{A_0 - A}{A - A_{lim}} = K[M]^n \quad (1.7)$$

On en déduit ainsi que :

$$A = \frac{A_0 + A_{lim}K[M]^n}{1 + K[M]^n} \quad (1.8)$$

Si la constante de complexation est faible, on peut considérer que la concentration de cations libres est à peu près constante tout au long de l'expérience et $[M] \approx c_M$. L'efficacité de complexation de nos complexes étant élevée, on ne peut pas supposer que

$[M]$ est constante. Les trois équations précédentes 1.1, 1.4 et 1.5 forment un système de trois équations à trois inconnues, celles-ci étant $[L]$, $[M]$ et $[ML]$. La résolution de ce système nous donne la formule de $[M_nL]$ en fonction de c_0 , c_M , K et n . Pour $n = 1$, on trouve :

$$[ML] = \frac{\frac{1}{K} + c_M + c_0 - \sqrt{(c_0 + c_M + \frac{1}{K})^2 - 4c_0c_M}}{2} \quad (1.9)$$

A partir de l'équation 1.3, en remplaçant $[L]$ par son expression déduite de l'équation 1.4, on trouve :

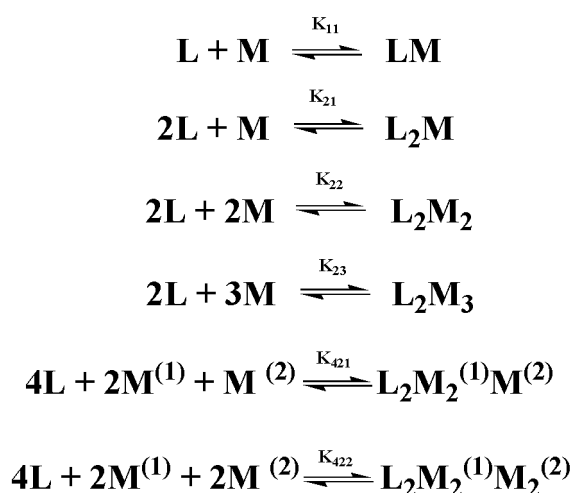
$$A = ac_0 + (b - a)[M_nL] \quad (1.10)$$

En remplaçant dans cette expression les facteurs a et b déduits des équations 1.2 et 1.6 et $[M_nL]$ trouvée précédemment, on en déduit A en fonction de A_0 , A_{lim} , c_0 , c_M , K et n . Pour $n = 1$, on trouve par exemple l'expression suivante :

$$A = A_0 + \frac{A_{lim} - A_0}{2c_0} \left[c_0 + c_M + \frac{1}{K} - \left[(c_0 + c_M + \frac{1}{K})^2 - 4c_0c_M \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.11)$$

Ainsi, on peut obtenir la valeur de K par une étude de A en fonction de c_M .

Les constantes d'équilibre de formation des complexes de **couronneSP** avec Mg^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , Cd^{2+} et Hg^{2+} ont été calculées à partir des spectres d'absorption des solutions pour une concentration de ligand constante et des concentrations de perchlorate du métal variables, à l'aide du programme SPECFIT [52]. Nous avons pris en compte six équilibres pour traiter les courbes de variation des spectres d'absorption de **couronneSP** lors de l'ajout de cations :



Les stœchiométries et constantes de complexation des différents complexes sont résumées dans le tableau 1.6.

Composé	λ_{abs} (nm)	Log K
couronneSP	330	
couronneSP . Mg^{2+}	317	$\text{Log } K_{11} = 5.98 \pm 0.01$
couronneSP ₂ . Ba^{2+}	319	$\text{Log } K_{21} = 10.62 \pm 0.04$
couronneSP . Cd^{2+}	355	$\text{Log } K_{11} = 4.21 \pm 0.06$
couronneSP ₂ . Cd^{2+}	355	$\text{Log } K_{21} = 8.93 \pm 0.14$
couronneSP ₂ . Hg^{2+}	383	$\text{Log } K_{21} = 13.49 \pm 0.28$
couronneSP ₂ . $(\text{Hg}^{2+})_2$	370	$\text{Log } K_{22} = 16.20 \pm 0.33$
couronneSP ₂ . $(\text{Hg}^{2+})_3$	376	$\text{Log } K_{23} = 18.19 \pm 0.34$
(couronneSP ₂ . $\text{Hg}^{2+})_2$. Ba^{2+}	375	$\text{Log } K_{421} = 37.45 \pm 0.09$
(couronneSP ₂ . $\text{Hg}^{2+})_2$. $(\text{Ba}^{2+})_2$	358	$\text{Log } K_{422} = 41.86 \pm 0.09$
couronneSP . H^+	400	$\text{Log } K_{11} > 7$

FIG. 1.6 – Longueurs d’onde d’absorption et constantes de stabilité des complexes de **couronneSP** avec Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et H^+ dans l’acétonitrile.

Il apparaît que Mg^{2+} forme un complexe [**couronneSP**. Mg^{2+}] avec une constante de stabilité usuelle pour ce type d’éther-couronne (cf. Fig. 1.7).

Dans le cas de Ba^{2+} , il se forme un complexe sandwich [**couronneSP**₂. Ba^{2+}], possédant une grande stabilité. De plus, il existe une très forte probabilité que la configuration de ce complexe soit celle représentée sur la figure 1.7 avec les deux chromophores “parallèles”.

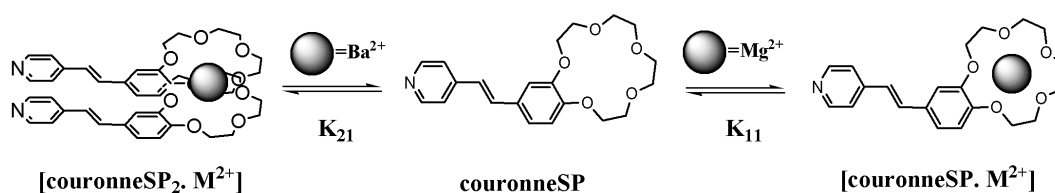


FIG. 1.7 – Réactions de complexation de la molécule **couronneSP** avec les cations Mg^{2+} et Ba^{2+} .

En effet une telle configuration a une chaleur de réaction inférieure aux autres, comme par exemple dans le cas où les chromophores sont “tête-bêche”.

L’addition de HClO_4 à une solution de **couronneSP** dans l’acétonitrile conduit à la

formation d'un complexe $[\text{couronneSP} \cdot H^+]$ comme indiqué sur le schéma 1.8.

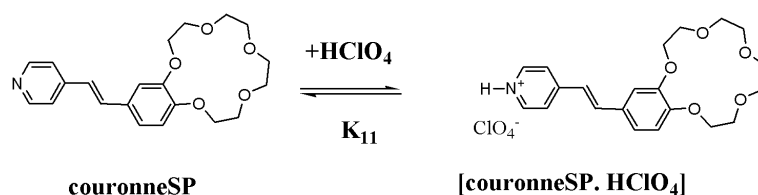


FIG. 1.8 – Réaction de complexation de la molécule **couronneSP** avec H^+ .

Lors de l'ajout de cations de Cd^{2+} et Hg^{2+} , plusieurs types de complexes peuvent apparaître.

Avec Cd^{2+} , il se forme un complexe $[\text{couronneSP}_2 \cdot Cd^{2+}]$. Pour de fortes concentrations de Cd^{2+} , le complexe formé est $[\text{couronneSP} \cdot Cd^{2+}]$ (cf. Schéma 1.9).

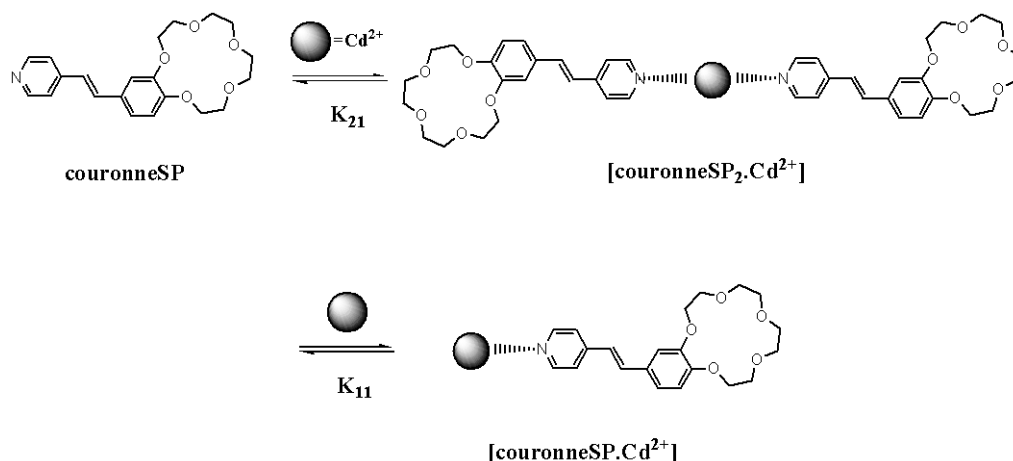


FIG. 1.9 – Réactions de complexation de la molécule **couronneSP** avec Cd^{2+} .

La formation de ce complexe s'accompagne d'un déplacement bathochromique supplémentaire de la bande d'absorption, comme le montre la Fig. 1.10. Il semble donc que l'interaction de Cd^{2+} avec une seule pyridine au lieu de deux entraîne une influence plus grande du cation sur la structure électronique du complexe.

Avec Hg^{2+} , il se forme le complexe $[\text{couronneSP}_2 \cdot Hg^{2+}]$. Une augmentation de la concentration du cation conduit à la formation de $[\text{couronneSP}_2 \cdot (Hg^{2+})_2]$ et $[\text{couronneSP}_2 \cdot (Hg^{2+})_3]$ comme décrit sur la figure 1.11.

Enfin, nous avons préparé des complexes mixtes en ajoutant du perchlorate de barium à un complexe de $[\text{couronneSP}_2 \cdot Hg^{2+}]$. Sachant la forte préférence qu'ont les cations Ba^{2+} pour former des sandwiches avec les benzo-couronnes, la formation de complexes $[\text{couronneSP}_4 \cdot (Hg^{2+})_2 \cdot Ba^{2+}]$ et $[\text{couronneSP}_4 \cdot (Hg^{2+})_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ comme décrit sur la

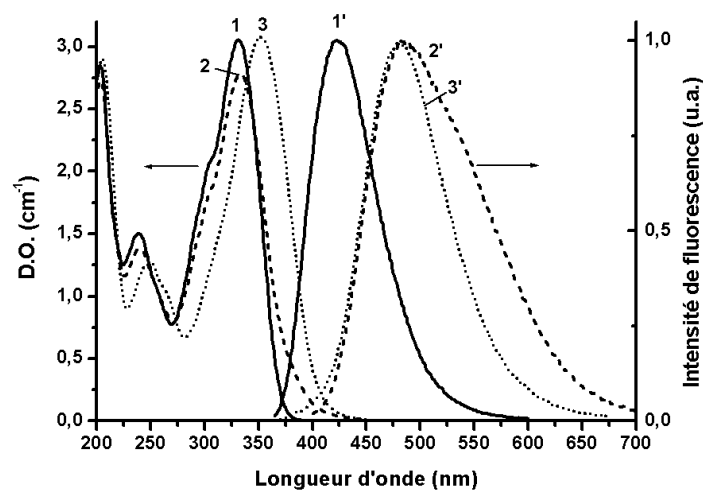


FIG. 1.10 – Courbes d'absorption et de fluorescence de **couonneSP** (1,1') de concentration initiale $[\text{couonneSP}] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et des complexes $[\text{couonneSP}_2.\text{Cd}^{2+}]$ (2, 2') et $[\text{couonneSP}.\text{Cd}^{2+}]$ (3, 3') dans l'acetonitrile.

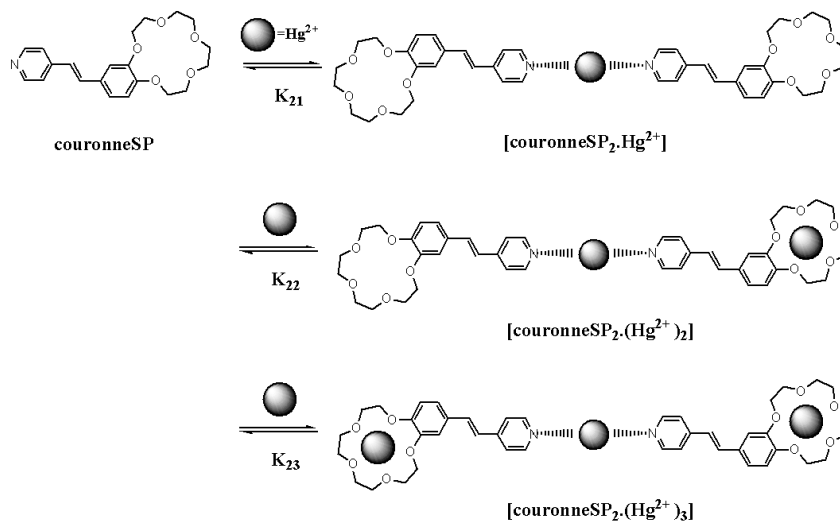


FIG. 1.11 – Réactions de complexation de la molécule **couonneSP** avec Hg^{2+} .

figure 1.12 peut être envisagée. Les résultats de titration spectrophotométrique confirment cette possibilité. Les constantes de stabilité de ces complexes ont été calculées pour une valeur fixe de la constante de réaction pour $[\text{couronneSP}_2.\text{Hg}^{2+}]$ (cf. tableau 1.6).

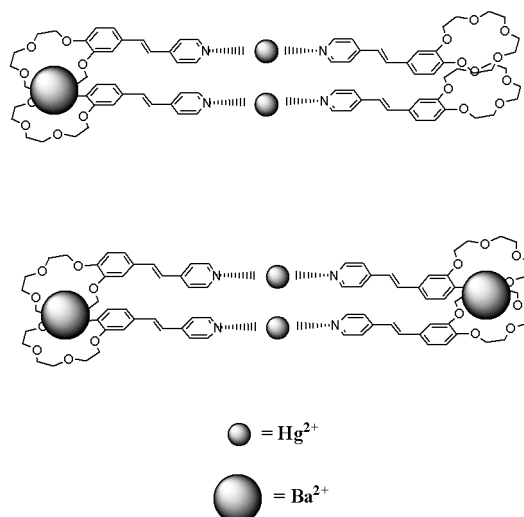


FIG. 1.12 – Complexes formés en ajoutant du perchlorate de barium à des complexes $[\text{couronneSP}_2.\text{Hg}^{2+}]$.

1.3 Conclusion

Des expériences de spectroscopie d'absorption et de fluorescence stationnaires nous ont permis d'étudier les propriétés de complexation de **couronneSP**. Nous avons mis en évidence l'existence de deux centres de complexation situés au niveau de l'éther-couronne et de l'azote de la pyridine. Ces deux centres présentent une sélectivité différente aux cations métalliques et la réponse optique diffère selon le site impliqué dans la complexation.

Chapitre 2

Investigation par la méthode de fluorescence

Jusqu'à présent, nous avons basé la détermination de la stœchiométrie des complexes de **couronneSP** avec les cations métalliques sur les expériences de titration et les mesures de constantes de stabilité. Nous avons ensuite recherché un moyen de vérifier expérimentalement les stœchiométries trouvées par spectrophotométrie. Nous sommes donc partis du fait que la variation de la stœchiométrie des complexes induit des changements drastiques d'une part sur la masse (et donc l'inertie) des composés et d'autre part sur leur volume. Ces changements physiques et géométriques vont donc avoir des répercussions sur le mouvement des complexes baignant dans le solvant. Par conséquent, le temps de réorientation des complexes va être directement affecté par la stœchiométrie.

Les mesures de fluorescence résolue en temps et plus particulièrement d'anisotropie de fluorescence nous permettent de déterminer les temps de réorientation de nos complexes. L'analyse de ces données peut donc rendre possible la confirmation de la stœchiométrie ligand/cation de nos complexes déterminée précédemment.

La détermination de la masse (inertie) ou de la taille (volume) d'une large molécule immergée dans un milieu moléculaire environnant peut être reliée aux mesures des temps de réorientation de la molécule en utilisant la théorie de Langevin-Einstein pour le mouvement brownien dans le premier cas et le modèle de Stokes-Einstein-Debye sur le mouvement diffusif dans le second cas.

2.1 Mesure des temps de réorientation

Les temps de relaxation d'anisotropie ont été obtenus en mesurant les décroissances de la fluorescence de **couronneSP** dans l'acétonitrile et des différents complexes dans le premier état excité singulet. Les longueurs d'onde d'excitation choisies correspondent aux maxima d'absorption des différents complexes et ont été obtenues par doublage ou par génération paramétrique de fréquence à partir des impulsions issues de notre laser

Ti :Sa. Le déclin de l'intensité de fluorescence a été mesuré pour chaque composé pour une polarisation de fluorescence parallèle à la polarisation de la lumière excitatrice (I_{par}), et perpendiculaire (I_{perp}). Le signal isotrope de fluorescence peut être obtenu soit par une mesure directe de l'intensité de fluorescence avec un angle de polarisation de $54^\circ 7$ ("angle magique") ou bien par le calcul à partir des signaux I_{par} et I_{perp} :

$$I_{iso}(t) = I_{par}(t) + 2.I_{perp}(t) \quad (2.1)$$

Les profils de la fluorescence de **couronneSP** dans l'acétonitrile en fonction du temps sont donnés sur la figure 2.1.

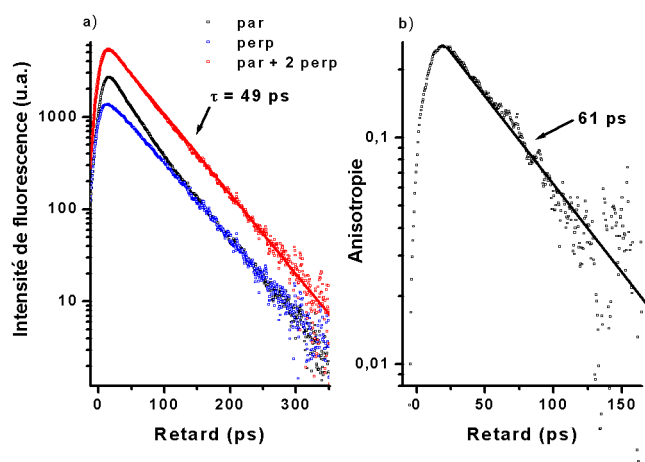


FIG. 2.1 – Relaxation de fluorescence de **couronneSP** dans l'acétonitrile en fonction de la polarisation (courbe a)) et anisotropie de fluorescence (courbe b)).

L'anisotropie de fluorescence donnée par la formule :

$$r(t) = \frac{I_{par}(t) - I_{perp}(t)}{I_{par}(t) + 2.I_{perp}(t)} \quad (2.2)$$

est tracée à droite de la figure 2.1. Ce signal peut être modélisé par une courbe mono-exponentielle dont la décroissance nous donne le temps de réorientation de notre molécule. Les temps de réorientation ainsi que les stoechiométries soupçonnées (compte tenu des études décrites dans la partie 1.2.2) des différents complexes sont résumés dans le tableau 2.2.

Les stoechiométries des complexes 5 et 7 n'ont pas été décrites plus haut. Cependant la construction de ces complexes a été rendue possible par une utilisation de sels avec un degré d'hydratation différent.

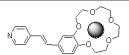
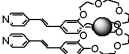
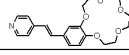
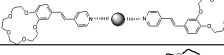
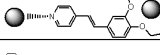
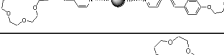
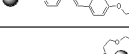
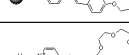
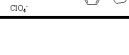
Composé	Cation	Stoechiométrie ligand/cation	Structure du complexe	Temps de réorientation
1	Mg ²⁺	1 : 1		45 ps
2	Ba ²⁺	2 : 1		73 ps
3				61 ps
4	Cd ²⁺	2 : 1		137 ps
5	Cd ²⁺	1 : 2		89 ps
6	Hg ²⁺	2 : 1		150 ps
7	Hg ²⁺	1 : 1		78 ps
8	Hg ²⁺	1 : 2		108 ps
9	H ⁺	1 : 1		86 ps

FIG. 2.2 – Stoechiométrie et temps de réorientation dans l'acétonitrile des différents complexes avec **couronneSP**.

2.2 La théorie de Langevin-Einstein

Dans cette partie nous allons décrire comment nous avons analysé les temps de réorientation mesurés de nos complexes dans le cadre de la théorie de Langevin-Einstein [53].

2.2.1 Le modèle de Langevin-Einstein

Le mouvement de réorientation d'une molécule de soluté dans un fluide de grande densité peut être traité comme une forme de mouvement brownien rotationnel. Dans ce modèle, le couple de forces total agissant sur une molécule est séparé entre un couple de friction qui est proportionnel à la vitesse angulaire $\vec{\omega}$ de la molécule et un couple aléatoire $\vec{T}$ [54], [55]. Une telle séparation est valide pour le mouvement d'une particule lente et lourde dans un bain de particules légères.

Ce mouvement est décrit par l'équation de Langevin :

$$J \frac{\partial}{\partial t} \vec{\omega}(t) = -\xi J \vec{\omega}(t) + \vec{T}(t) \quad (2.3)$$

où ξ est le coefficient de friction et J est le moment d'inertie. Ici, plusieurs hypothèses sont faites. On considère que :

- La valeur moyenne du couple aléatoire est nulle :

$$\langle \vec{T}(t) \rangle = 0 \quad (2.4)$$

- il n'y a pas de corrélation entre la vitesse angulaire initiale et le couple aléatoire :

$$\langle \vec{T}(t) \cdot \vec{\omega}(0) \rangle = 0 \quad (2.5)$$

- $\vec{T}$ a un temps de corrélation infiniment court, c'est-à-dire que :

$$\langle \vec{T}(t_1) \cdot \vec{T}(t_2) \rangle = 2\pi T_0 \delta(t_1 - t_2) \quad (2.6)$$

où $T_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{T}(t) \cdot \vec{T}(0) \rangle dt$.

Ces hypothèses sont raisonnables dans le cas où la particule brownienne est beaucoup plus grosse que ses voisines, car même sur des temps très courts, le mouvement de la molécule sera déterminé par un grand nombre de collisions non-corrélées.

Ecrivons une solution de l'équation 2.3 sous la forme :

$$m\vec{\omega}(t) = m\vec{\omega}(0)\exp(-\xi t) + \exp(-\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \vec{T}(s) ds \quad (2.7)$$

En élevant au carré et en prenant la moyenne, ainsi qu'en utilisant les hypothèses 2.5 et 2.6, on trouve que :

$$\begin{aligned} m^2 < \|\vec{\omega}(t)\|^2 > &= m^2 < \|\vec{\omega}(0)\|^2 > \exp(-2\xi t) + \exp(-2\xi t) \int_0^t \int_0^t \exp[\xi(s+s')] 2\pi T_0 \delta(s-s') ds ds' \\ &= m^2 < \|\vec{\omega}(0)\|^2 > \exp(-2\xi t) + \frac{\pi T_0}{\xi} [1 - \exp(-2\xi t)] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Prenons la limite lorsque $t \rightarrow \infty$. On trouve que $< \|\vec{\omega}(\infty)\|^2 > = < \|\vec{\omega}(0)\|^2 >$.

Si l'on considère que nos molécules sont des "bâtonnets" ayant deux angles de liberté, et en appliquant les théorèmes d'équipartition, on en déduit :

$$< \|\vec{\omega}(\infty)\|^2 > = < \|\vec{\omega}(0)\|^2 > = \frac{2kT}{J} \quad (2.9)$$

Une variable dynamique non mesurable directement mais permettant de caractériser l'échantillon est la fonction d'autocorrélation de la vitesse angulaire, donnée par :

$$\Omega(t) = < \vec{\omega}(t) \cdot \vec{\omega}(0) > \quad (2.10)$$

A partir des équations 2.10, 2.3, 2.5 et 2.9, on trouve facilement que :

$$\Omega(t) = \frac{2kT}{J} e^{-\xi t} \quad (2.11)$$

2.2.2 L'anisotropie

Nous avons vu que l'anisotropie peut être mesurée expérimentalement en utilisant la formule :

$$r(t) = \frac{I_{par}(t) - I_{perp}(t)}{I_{par}(t) + 2 \cdot I_{perp}(t)} \quad (2.12)$$

Cette quantité peut aussi être exprimée comme :

$$r(t) = 0.4 < P_2[\hat{\mu}_1(0) \cdot \hat{\mu}_2(t)] > \quad (2.13)$$

où $\hat{\mu}_1$ est le vecteur unitaire associé au moment dipolaire d'absorption, $\hat{\mu}_2$ le vecteur unitaire associé au moment dipolaire d'émission et P_2 est le polynôme de Legendre du second ordre. Dans notre cas, $\hat{\mu}_1$ et $\hat{\mu}_2$ sont presque parfaitement parallèles à l'axe de la molécule. Nous avons donc $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_2 = \hat{\mu}$.

Afin de calculer $r(t)$, il est nécessaire de suivre le mouvement angulaire du dipole. L'équation gouvernant l'évolution dans le temps est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\mu}(t) = \vec{\omega}(t) \times \hat{\mu}(t) \quad (2.14)$$

Cette équation ne peut être utilisée directement que pour calculer le polynôme de Legendre d'ordre 1. Pour obtenir le polynôme de Legendre d'ordre 2, cette équation peut être généralisée aux harmoniques sphériques supérieures. Après approximation, on trouve pour $r(t)$ l'expression suivante :

$$r(t) = 0.4e^{-3 \int_0^t (t-s) < \vec{\omega}(t) \cdot \vec{\omega}(0) > ds} \quad (2.15)$$

2.2.3 Relation entre anisotropie et fonction de corrélation des vitesses angulaires

L'équation 2.15 nous permet d'établir une relation entre $r(t)$ et $\Omega(t)$ qui s'écrit de la manière suivante :

$$\Omega(t) = -\frac{1}{3} \frac{d^2 \ln(r(t))}{dt^2} \quad (2.16)$$

En intégrant l'équation 2.16 et en utilisant l'expression 2.11, on trouve pour l'anisotropie l'expression suivante :

$$r(t) = 0.4 \exp\left(-\frac{6kT}{J} \left(\frac{e^{-\xi t}}{\xi^2} + \frac{t}{\xi} - \frac{1}{\xi^2}\right)\right) \quad (2.17)$$

Pour des temps tels que $t \gg 1/\xi$ (limite diffusive), l'anisotropie décroît de manière exponentielle :

$$r(t) = 0.4 \exp\left(-\frac{6kT}{J} \left(\frac{t}{\xi} - \frac{1}{\xi^2}\right)\right) = C \exp\left(-\frac{6kT}{J} \frac{t}{\xi}\right) \quad (2.18)$$

2.3 Analyse des temps de réorientation de nos complexes à partir du modèle de Langevin

Dans nos expériences de fluorescence résolues en temps, nous avons mesuré $r(t)$ puis nous avons ajusté nos courbes par une courbe monoexponentielle. Or nous venons de voir que dans ce modèle de Langevin dans la limite diffusive, $r(t)$ s'écrit $r(t) = C \exp(-\frac{6kT}{J} \frac{t}{\xi})$. Par conséquent, nous pouvons en déduire que la constante de décroissance τ de $r(t)$ s'écrit :

$$\tau = \frac{J\xi}{6kT} \quad (2.19)$$

Le solvant utilisé étant le même dans toutes nos expériences (acétonitrile), on peut considérer que ξ est une constante. La seule variable déterminant le temps de réorientation est donc le moment d'inertie de la molécule de soluté.

Les temps de réorientation ainsi que les moments d'inertie pour les stoechiométries supposées de tous les complexes étudiés sont présentés dans le tableau 2.3. Les géométries

Composé	Cation	Temps de réorientation	Moment d'inertie J (g.mol ⁻¹ .Å ²)		
			X	Y	Z
1	Mg ²⁺	45 ps	1212	8537	9611
2	Ba ²⁺	73 ps	4834	20264	20641
3		61 ps	1366	7269	7703
4	Cd ²⁺	137 ps	2916	102080	103148
5	Cd ²⁺	89 ps	1503	23568	24417
6	Hg ²⁺	150 ps	2916	102080	103148
7	Hg ²⁺	78 ps	1632	20786	21395
8	Hg ²⁺	108 ps	1317	31001	31841
9	H ⁺	86 ps	1358	7383	7830

FIG. 2.3 – Temps de réorientation dans l'acétonitrile et moments d'inertie des différents complexes avec **couronneSP**.

des espèces moléculaires ont été optimisées en utilisant la méthode MM2 avant de calculer les moments d'inertie.

Nos molécules peuvent être vues comme des ellipsoïdes de révolution avec $J_{par} = J_X$ et $J_{perp} \approx J_Y \approx J_Z$. Le moment de transition d'émission étant presque parallèle à l'axe de symétrie X du ligand, on en déduit que le temps de réorientation des complexes est directement proportionnel à J_{perp} . Les temps de réorientation en fonction du moment d'inertie J_Z pour les différents complexes sont représentés sur la figure 2.4.

Si l'on suppose que la dépendance du temps de réorientation en fonction du moment d'inertie est valide pour les composés 1, 2, 5, 7 et 8, les composés restant doivent avoir une stoechiométrie différente de celle proposée à partir des expériences de titration.

- *réorientation de l'espèce protonée (point 9)* Si l'on suppose que deux molécules protonées peuvent former un dimère dans la configuration "tête-bêche", les moments d'inertie le long de l'axe Y et Z deviennent alors égaux à 25239 et 26421 g.mol⁻¹.Å². Ceci place le point 9 sur la droite dans la figure 2.4. Une telle configuration peut être facilement obtenue puisque la charge positive non compensée du fragment pyridinium peut se coordonner avec la couronne de la molécule voisine. Un tel comportement a d'ailleurs déjà été observé dans des styrylpyridines protonés [56].

Cette formation de dimères aurait d'ailleurs pu être décelée grâce aux études d'absorption stationnaire faites plus haut. En effet, nous avons vu que la complexation de **couronneSP** avec H^+ provoque un déplacement bathochromique des bandes d'absorption. Or, un tel comportement s'accompagne généralement d'une augmentation d'intensité [57]. En regardant la figure 1.3, on n'observe aucune augmentation de

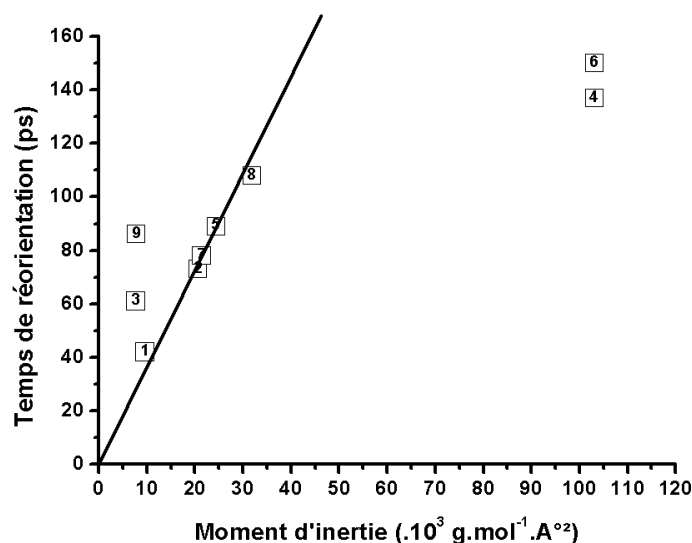


FIG. 2.4 – Temps de réorientation en fonction du moment d’inertie pour les stoechiométries des complexes de **couronneSP** trouvées par les expériences de titration .

l’intensité de la bande d’absorption après complexation. Au contraire, celle-ci semble même devenir moins intense, ce qui peut laisser imaginer la formation de dimères [58]. En effet ceci a pour effet une diminution de la section efficace d’absorption et donc une diminution de l’intensité des bandes d’absorption.

- *réorientation des complexes 2 : 1 de Cd^{2+} et Hg^{2+} (points 4 et 6)* Dans le cas des complexes de stoechiométries 2ligands : 1cation, il existe une flexibilité de la molécule au niveau de l’angle que forment les deux chromophores entre eux. Cet angle fluctue autour d’une valeur moyenne égale à 180 degrés qui correspond à la conformation la plus stable. Le temps de réorientation mesuré peut donc correspondre non pas au temps de réorientation de la molécule entière mais au temps de rotation d’un seul chromophore autour de sa position moyenne. La prise en compte de ce phénomène ramène les valeurs de moments d’inertie J_Y et J_Z à 36645 et 37805 $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^2$ pour le complexe 4 et 40162 et 41316 $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^2$ pour le composé 6. Ainsi, les deux points 4 et 6 se retrouvent sur la droite.
- *réorientation du ligand seul (point 3)* Jusqu’à présent, nous n’avons pas pris en compte le phénomène de solvation. La molécule de **couronneSP** seule est une molécule peu polaire à l’état fondamental mais qui devient très polaire à l’état excité. Comme elle est plongée dans l’acétonitrile qui est un solvant polaire, après excitation, il va se former autour d’elle une couche de solvation. Une simulation de la couche solvatée représentée par six molécules d’acétonitrile placées autour de **couronneSP** nous permet de déterminer la valeur des moments cinétiques J_Y et J_Z comme valant

17156 et 19260 $g.mol^{-1}.\text{\AA}^2$. Le point 3 se rapproche donc fortement de la droite. Ce phénomène de solvation n'a pas lieu exclusivement pour le ligand seul mais il existe dans tous les complexes, ce qui devrait déplacer tous les points du graphe. Seulement, les composés qui sont complexés au niveau de la couronne ou de l'azote de la pyridine sont beaucoup moins polaires à l'état excité que le ligand seul. Leur interaction avec le solvant est donc beaucoup moins importante à l'état excité. Par conséquent, la position des points 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 reste pratiquement inchangée.

Les stœchiométries et les moments d'inertie corrigés sont présentés dans le tableau 2.5.

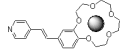
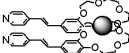
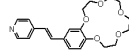
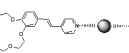
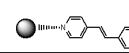
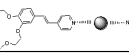
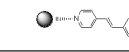
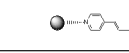
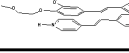
Composé	Cation	Moments d'inertie ($g.mol^{-1}.\text{\AA}^2$)			Structure du complexe	Temps de réorientation
		J_X	J_Y	J_Z		
1	Mg^{2+}	1212	8537	9611		45 ps
2	Ba^{2+}	4834	20264	20641		73 ps
3		4966	17156	19260		61 ps
4	Cd^{2+}	2080	36645	37805		137 ps
5	Cd^{2+}	1503	23568	24417		89 ps
6	Hg^{2+}	2098	40162	41316		150 ps
7	Hg^{2+}	1632	20786	21395		78 ps
8	Hg^{2+}	1317	31001	31841		108 ps
9	H^+	4205	25239	26421		86 ps

FIG. 2.5 – Stœchiométries corrigées, moments d'inertie et temps de réorientation des différents complexes avec **couronneSP**.

Ces résultats entraînent une bonne relation linéaire ($R=0.99379$) du temps de réorientation en fonction du moment d'inertie J_{perp} pour tous les composés, comme le montre la figure 2.6.

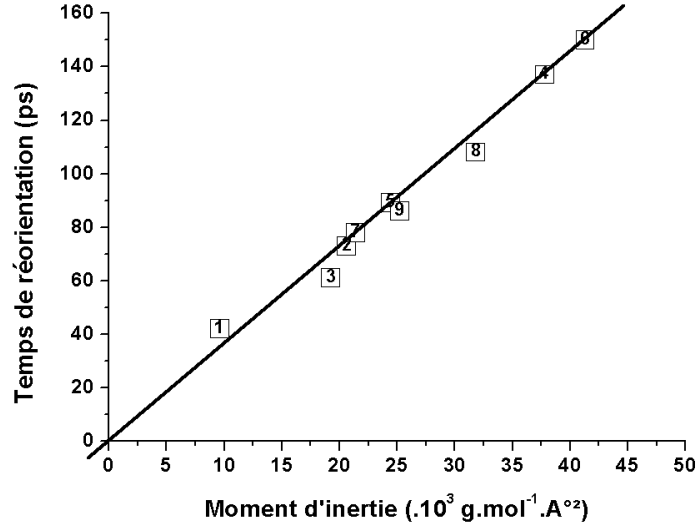


FIG. 2.6 – Temps de réorientation en fonction du moment d’inertie pour les stoechiométries corrigées des complexes de **couronneSP** .

2.4 Analyse des temps de réorientation de nos complexes à partir du modèle de Stokes-Einstein-Debye

Dans la partie précédente, nous avons relié la dynamique rotationnelle du complexe avec son moment d’inertie, le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs étant la friction rotationnelle. Une estimation de cette dernière peut être obtenue en utilisant la théorie hydrodynamique [55]. Considérons le solvant comme un fluide visqueux continu et la molécule de soluté comme une ellipsoïde. Le coefficient de friction rotationnel peut être calculé en fonction des dimensions de l’ellipsoïde et de la viscosité du solvant η . Deux conditions de mouillage entre les molécules de soluté et de solvant peuvent être envisagées : la condition “collée”, où les interactions sont très fortes entre les molécules de soluté et de solvant et la condition “glissée” où les interactions sont plus faibles. Suivant le type de mouillage, le coefficient de friction est différent. L’expression de la friction rotationnelle pour une ellipsoïde de révolution de demi grand-axe a et de demi petit-axe b est donnée, dans les conditions de mouillage “collé” par l’expression :

$$\xi_{collé} = \frac{4\eta V_h}{J} \frac{1 - \beta^4}{\beta^2 \frac{2 - \beta^2}{2\sqrt{1 - \beta^2}} \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 - \beta^2}}{1 - \sqrt{1 - \beta^2}}\right) - \beta^2} \quad (2.20)$$

où V_h est le volume de l'ellipsoïde et $\beta = b/a$.

Ainsi d'après les équations 2.20 et 2.19, on trouve la fameuse relation due à Stokes-Einstein-Debye :

$$\tau = \frac{f_{collé}\eta V_h}{kT} \quad (2.21)$$

Dans cette condition de liaison “collé”, le facteur de forme géométrique $f_{collé}$ est égal à 2/3 fois le terme dépendant de β .

Nous avons résumé les temps de réorientation, les volumes et le facteur de forme géométrique de tous les complexes de stœchiométrie corrigée dans le tableau 2.7.

Composé	Temps de réorientation	Volume V_h (Å ³)	Facteur de forme géométrique $f_{collé}$	Volume corrigé $V_h f_{collé}$ (Å ³)
1	45 ps	315	1.55	488
2	73 ps	718	1.36	976
3	61 ps	548	1.64	898
4	137 ps	403	1.75	705
5	89 ps	366	1.48	541
6	150 ps	403	1.75	705
7	78 ps	379	1.48	636
8	108 ps	392	1.48	580
9	86 ps	624	2.12	1322

FIG. 2.7 – Volume, facteur de forme géométrique et temps de réorientation des complexes de **couronneSP** pour les stoechiométries corrigées .

Nous avons tracé les temps de réorientation de nos composés en fonction de leur volume multiplié par le facteur correctif $f_{collé}$ sur la figure 2.8 .

Les points sont très dispersés et ne peuvent absolument pas être reliés par une même droite, comme le prévoit la théorie. En effet, certains de nos composés (4, 5, 6, 7, 8) se caractérisent par une distribution de masse largement non-uniforme avec des cations très lourds tels que Hg^{2+} et Cd^{2+} placés aux extrémités de la molécule, leur masse molaire de respectivement 200,59 et 112,41 $g.mol^{-1}$ étant très grande devant la masse molaire du ligand valant 371,17 $g.mol^{-1}$. Ceci rend impossible une description correcte des processus de réorientation par la théorie de Stokes-Einstein-Debye dans laquelle le corps tournant doit avoir une distribution de densité uniforme. En revanche, on observe que les composés 1, 2, 3 et 9 sont à peu près alignés sur une même droite. Dans ces molécules, la distribution de masse est beaucoup plus uniforme que dans les complexes de cadmium ou de mercure. Le modèle de Stoke-Einstein-Debye est donc valide pour ces composés. Leur alignement sur

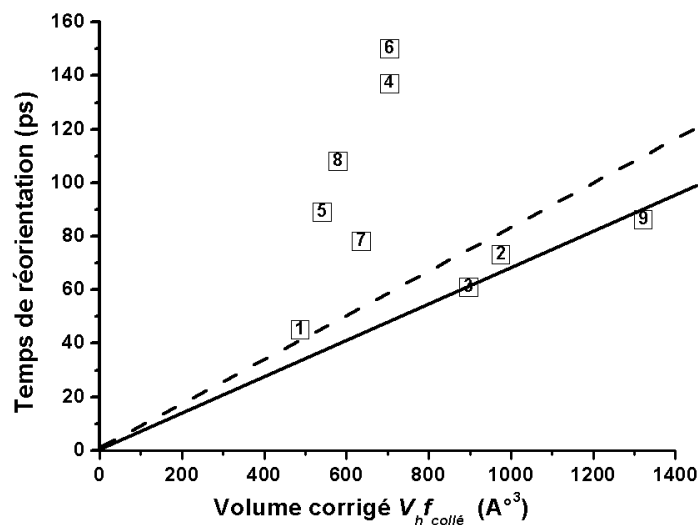


FIG. 2.8 – Temps de réorientation en fonction du volume multiplié par le facteur de forme géométrique pour les stoechiométries corrigées des complexes de **couronneSP**.

une même droite conforte donc nos hypothèses sur les stoechiométries des complexes. La pente de la droite reliant nos points représentée en trait plein sur la figure 2.8 est donnée par $\frac{\eta}{kT}$. Ainsi, à partir de nos points expérimentaux, nous pouvons calculer la viscosité de l'acétonitrile. Nous trouvons $\eta = 0.28 \text{ cP}$. Cette valeur est assez éloignée de la valeur de la viscosité donnée dans la littérature et qui vaut $\eta_{litt} = 0.34 \text{ cP}$ à 298 K [36]. Nous avons ensuite tracé en pointillé sur la même figure la droite de pente $\frac{\eta}{kT}$ en prenant pour η la valeur trouvée dans la littérature. On constate que cette droite ne passe plus par nos points. Ceci semble donc indiquer que le modèle “collé” que nous avons considéré dans notre modèle n’est pas rigoureux. En réalité, les interactions entre les molécules de soluté et de solvant correspondent à un mouillage intermédiaire entre les conditions “collées” et “glissées”.

2.5 Conclusion

Une étude des temps de réorientation des complexes de **couronneSP** avec les cations métalliques à partir du modèle de Langevin nous a permis d’une part la confirmation de la stoechiométrie déterminée par les études spectroscopiques stationnaires, d’autre part un affinage de nos conclusions avec notamment la détermination de formation de dimères dans certains cas. L’analyse de ces temps de réorientation par le modèle de Stokes-Einstein-Debye nous a permis de confirmer les stoechiométries des complexes dont la distribution de

masse est quasi-uniforme. En revanche, elle ne nous permet pas de conclure sur les complexes contenant des cations lourds, la non-uniformité de distribution de densité rendant ce modèle non valide.

L'importance des résultats obtenus réside dans le fait qu'ils permettront la formation d'assemblages supramoléculaires basés sur le **couronneSP**. Cette investigation peut aussi être utile pour le développement de sonde fluorescentes de cations métalliques.

Cinquième partie

Le transfert d'énergie intramoléculaire dans les dérivés de styrylpyridine

LES processus photophysiques et photochimiques naturels, tels que la photosynthèse et la vision, sont les moyens les plus efficaces pour collecter et stocker l'information optique en convertissant la lumière du soleil en énergie chimique [59]. La recherche en photochimie et photophysique a essentiellement le même but et mène au développement de nouveaux matériaux moléculaires photoniques et à de nouvelles réactions photochimiques. Lors de la mise au point de nouveaux systèmes photoactifs artificiels, les scientifiques cherchent à améliorer ou à adapter les propriétés électroniques des molécules qu'ils tentent d'assembler [60]. Leur défi consiste à améliorer l'absorption et à élargir le domaine spectral de ces dernières, à adapter la longueur d'onde de luminescence ou à prolonger la durée de vie d'un état excité. Ce dernier point est d'une grande importance car la durée de vie d'un état électronique excité conditionne en grande partie son destin final, spécialement dans les systèmes supramoléculaires. Les phénomènes de **transfert d'énergie** jouent donc un rôle fondamental dans ces processus photophysiques et plus largement dans la chimie, la physique et la biologie en général [61]. Dans cette partie, nous nous attacherons à décrire les mécanismes intervenant dans les processus de transfert d'énergie. Puis, nous étudierons le transfert d'énergie intramoléculaire existant dans des composés supramoléculaires composés de deux chromophores de **couronneSP**.

Chapitre 1

Théorie sur le transfert d'énergie

Si une molécule contient une partie donneuse (D) et une partie accepteuse d'énergie (A), l'énergie due à l'excitation du donneur par la lumière peut-être transmise à l'accepteur : c'est le transfert d'énergie.



Ce phénomène a largement été étudié [62]. Il s'agit d'un transfert non-radiatif, c'est-à-dire se produisant sans l'émission de photon ; il résulte d'une interaction à courte ou longue distance entre les molécules. Il n'est possible qu'à condition que le spectre de fluorescence du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur.

Deux modèles possibles existent pour décrire ce processus de transfert d'énergie non radiatif [63]. On distingue l'interaction d'échange (mécanisme de Dexter) [64] et l'interaction coulombienne (mécanisme de Förster) [65].

1.1 Mécanisme de Dexter

1.1.1 Principe de l'interaction d'échange

Le mécanisme de Dexter ou interaction d'échange correspond, comme son nom l'indique, à un processus de transfert d'énergie associé à l'échange de deux électrons entre A et D. Ce processus nécessite le recouvrement des orbitales du donneur et de l'accepteur, et par conséquent a lieu pour de courtes distances donneur-accepteur (inférieures à 10 Å).

L'électron excité du donneur est transféré sur la plus basse orbitale vacante (LUMO) de l'accepteur tandis qu'un électron de la plus haute orbitale occupée (HOMO) de l'accepteur est transféré sur l'orbitale correspondante du donneur (Fig 1.1).

Cet échange d'électrons a lieu simultanément, de sorte qu'aucun ion ne peut être détecté comme intermédiaire.

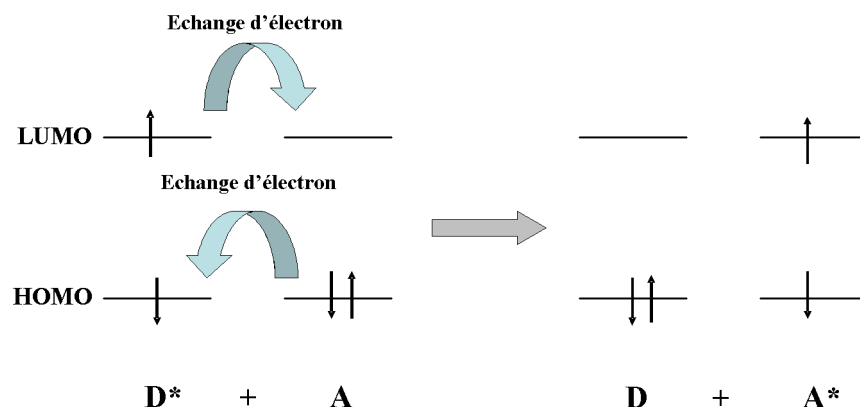


FIG. 1.1 – Représentation du mécanisme d'interaction d'échange.

1.1.2 Constante de vitesse de transfert

La constante de vitesse du transfert d'énergie k_{TE}^{Dexter} de Dexter s'écrit de la manière suivante :

$$k_{TE}^{Dexter} = B \cdot e^{-2r/L} \quad (1.2)$$

où r est la distance donneur-accepteur et L est la somme des rayons de Van der Waals du donneur et de l'accepteur. B est un facteur dépendant du recouvrement spectral entre la fluorescence du donneur et l'absorption de l'accepteur.

1.2 Mécanisme de Förster

1.2.1 Principe de l'interaction coulombienne

L'interaction coulombienne de type Förster est une interaction dipôle-dipôle au cours de laquelle un électron initialement excité du donneur D retourne dans son orbitale de l'état fondamental de D , tandis qu'un électron de l'état fondamental de A passe simultanément dans l'état excité de A . L'énergie d'excitation est transférée à travers l'espace et par conséquent, ce type d'interaction a lieu sur de longues distances allant de 10 à 100 Å. Le mécanisme de Förster est schématisé sur la figure 1.2.

Cette interaction nécessite que le spectre de fluorescence du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur, afin qu'il y ait une correspondance en énergie entre des transitions vibroniques du donneur et des transitions vibroniques de l'accepteur, comme le montre le schéma de la figure 1.3.

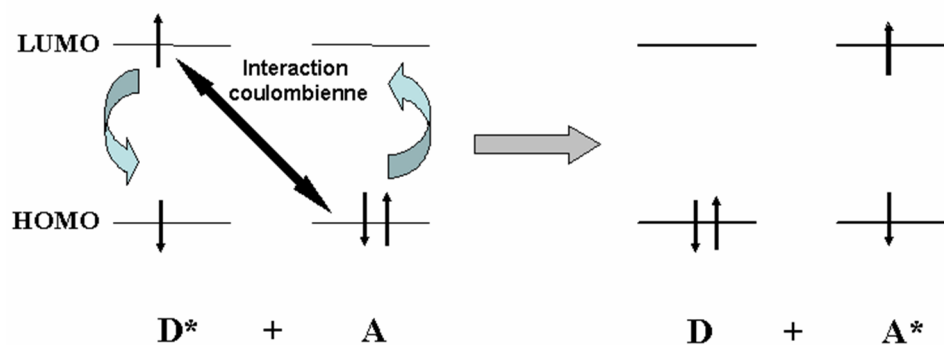


FIG. 1.2 – Représentation du mécanisme d'interaction coulombienne.

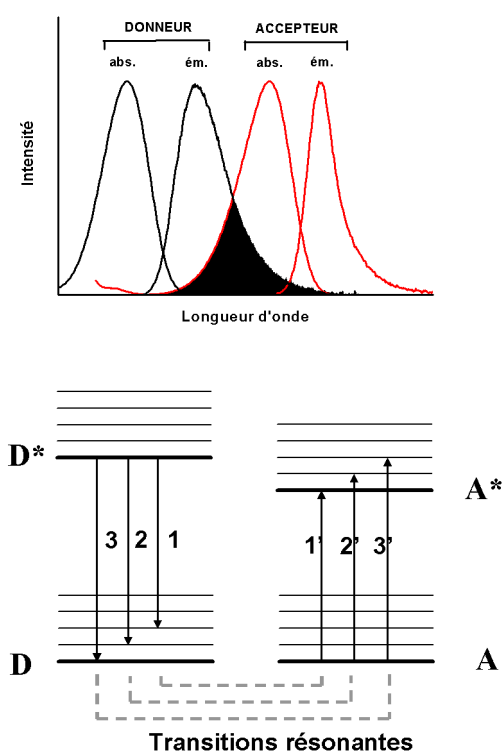


FIG. 1.3 – Recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur et diagramme d'énergie montrant les transitions résonantes.

1.2.2 Constante de vitesse de transfert

Lors d'un transfert d'énergie par le mécanisme de Förster, la constante de vitesse du processus $k_{TE}^{Forster}$ s'exprime de la manière suivante :

$$k_{TE}^{Forster} = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1.3)$$

où τ_D^0 est la durée de vie du donneur en l'absence d'accepteur, r est la distance donneur-accepteur. R_0 est appelé rayon de transfert critique ou rayon de Förster et correspond à la distance à laquelle le transfert d'énergie et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables.

R_0 peut être calculé à partir de données expérimentales en appliquant la formule :

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \Phi_D^0}{128 \pi^5 N_a n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (1.4)$$

où κ^2 est le facteur d'orientation, Φ_D^0 est le rendement quantique de fluorescence du donneur en absence de transfert, n est l'indice de réfraction du milieu, $I_D(\lambda)$ est le spectre de fluorescence du donneur normalisé et $\epsilon_A(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur.

Le facteur d'orientation κ^2 est donné par la formule :

$$\kappa^2 = (\cos\theta_{DA} - 3\cos\theta_D\cos\theta_A)^2 = (\sin\theta_D\sin\theta_A\cos\phi - 2\cos\theta_D\cos\theta_A)^2 \quad (1.5)$$

où θ_{DA} est l'angle entre les moments de transition du donneur et de l'accepteur, θ_D et θ_A sont les angles que forment ces moments de transition avec le vecteur liant le donneur et l'accepteur. ϕ est l'angle entre les projections des moments de transition sur un plan perpendiculaire à la ligne des centres. Les différents angles décrits sont schématisés sur la figure 1.4.

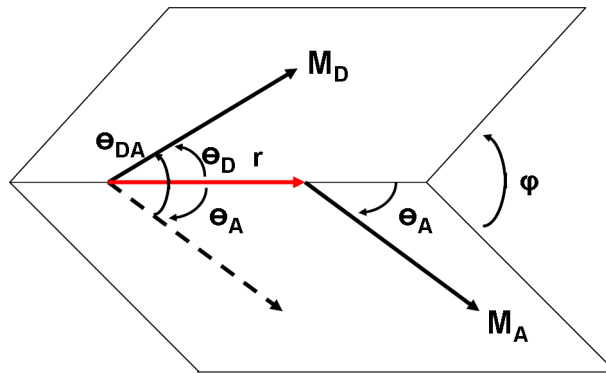


FIG. 1.4 – Représentation des angles intervenant dans le facteur d'orientation κ^2 .

1.3 Förster ou Dexter ?

Généralement, les deux mécanismes décrits ci-dessus, à savoir l'interaction d'échange et l'interaction coulombienne, ont lieu simultanément lors d'un transfert d'énergie. Cependant, l'un est souvent prédominant devant l'autre. Lorsque les transitions impliquées dans A et D sont permises, tous les types d'interactions peuvent être mis en jeu dans le transfert d'énergie, même si l'interaction coulombienne est prédominante, y compris à courte distance.

En ce qui concerne les transitions interdites singulet-triplet par exemple, l'interaction coulombienne est négligeable et seul le mécanisme d'échange intervient, sur de courtes distances bien sûr.

Chapitre 2

Transfert d'énergie modulable par complexation de cations dans des systèmes bichromophoriques basés sur des styrylpyridines

D'ÉPUIS quelques années, la recherche de nouvelles sources d'énergie renouvelables est une préoccupation croissante. La conception de systèmes artificiels de conversion de l'énergie solaire consiste à étudier les processus naturels puis à remplacer les séquences trop compliquées à reproduire par des réactions photophysiques et photochimiques plus simples et des composés chimiques bon marché [66].

La stratégie de conversion de l'énergie solaire employée par la nature consiste tout d'abord à collecter l'énergie dans tout le spectre visible (grâce à des antennes de collecte d'énergie) et la transférer ensuite vers un centre fonctionnel. Dans ce centre a lieu un transfert de charge intramoléculaire de longue durée de vie (région de Marcus), ce qui permet la formation de nouveaux composés chimiques (photosynthèse).

De la même manière, dans les systèmes artificiels, les antennes de collecte d'énergie sont associées à des centres fonctionnels permettant d'injecter la charge dans une électrode (dispositifs photovoltaïques) ou encore de générer de l'hydrogène et de l'oxygène moléculaire à partir d'eau (fabrication de combustibles).

Une antenne de collecte d'énergie efficace doit donc absorber la lumière dans le visible et transférer cette énergie d'excitation vers un accepteur final appelé collecteur. Une des conclusions principales obtenues de l'étude des processus naturels est que dans la chaîne de conversion de l'énergie solaire, l'efficacité des processus primaires est une condition cruciale pour atteindre une haute conversion énergétique. L'efficacité de ce transfert est directement proportionnelle à sa vitesse. Les pertes d'énergie entre l'antenne et le collecteur sont dues à des processus concurrentiels qui réduisent l'efficacité du transfert et mènent à la dégradation du système moléculaire via des photoréactions parasites.

La synthèse et l'étude de composés supramoléculaires jouant le rôle d'antennes artifi-

cielles dans les systèmes de conversion de l'énergie solaire revêtent donc un grand intérêt.

Nous avons étudié dans la partie précédente la fonctionnalisation des molécules de styrylpyridine par le greffage d'un éther couronne conférant à notre composé des propriétés de complexation spécifiques. Afin d'aller plus loin dans cette voie de la fonctionnalisation, deux molécules de **couronneSP** ont été connectées. Après dissymétrisation par complexation d'une seule couronne par un cation Mg^{2+} , ces molécules bichromophoriques présentent un transfert d'énergie ultra-efficace (atteignant 99.7%) dirigé du chromophore complexé vers le chromophore non-complexé.

2.1 Conception moléculaire

Les molécules étudiées sont composées de deux chromophores **couronneSP** reliés soit par une liaison alkyl (**BisSPa**), soit par un espaceur tel qu'un diméthyl-phényl substitué en ortho (**BisSPb**), méta (**BisSPc**) ou para (**BisSPd**). Ces molécules sont représentées sur la figure 2.1.

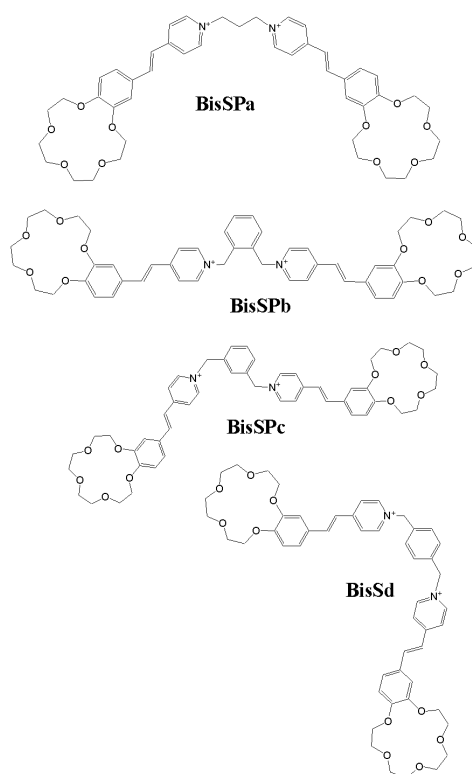


FIG. 2.1 – Représentation des molécules **BisSPa**, **BisSPb**, **BisSPc** et **BisSPd** (l'anion pour tous les composés est $(ClO_4^-)_2$).

2.2 Spectroscopie stationnaire

Les propriétés de complexation de nos composés ont été déterminées en étudiant les changements de spectre d'absorption lors de l'ajout de sel de perchlorate de magnésium $Mg(ClO_4)_2$. L'addition de cations de Mg^{2+} dans la solution résulte en un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption de tous les composés, comme le montre la figure 2.2.

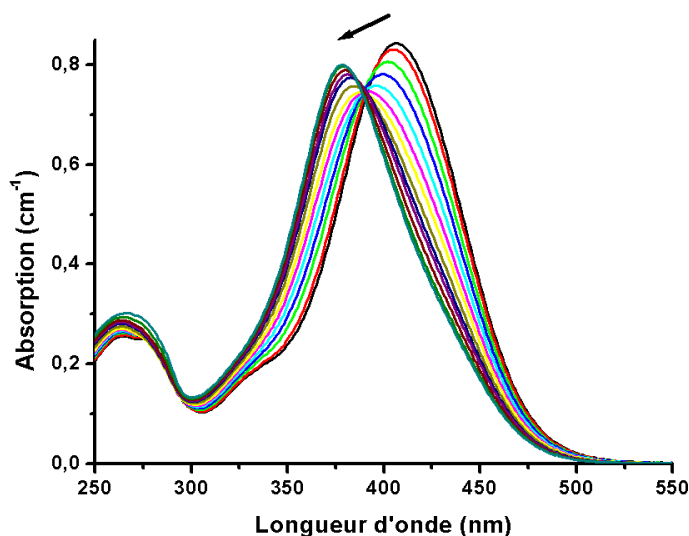


FIG. 2.2 – Variation du spectre d'absorption de la molécule **BisSPb** de concentration $c = 1,5 \cdot 10^{-5} M$ lors de l'ajout d'ions Mg^{2+} dans l'acétonitrile.

Ceci est dû à la formation d'un complexe. Un tel comportement a déjà été observé dans les molécules de **couronneSP**. L'introduction d'un cation dans la couronne réduit le transfert de charge intramoléculaire et les niveaux des états électroniques excités sont déplacés vers les hautes énergies. Les courbes de titration représentant la variation à une longueur d'onde donnée de la bande d'absorption en fonction de la quantité de cations ajoutée est représentée sur la figure 2.3.

Cette courbe révèle la formation de deux complexes possibles et donc de deux équilibres représentés sur la figure 2.4.

Les constantes d'équilibre ont été calculées en utilisant le programme SPECFIT et sont données dans le tableau de la figure 2.5, en même temps que la longueur d'onde du maximum d'absorption et les coefficients d'absorptivité molaire.

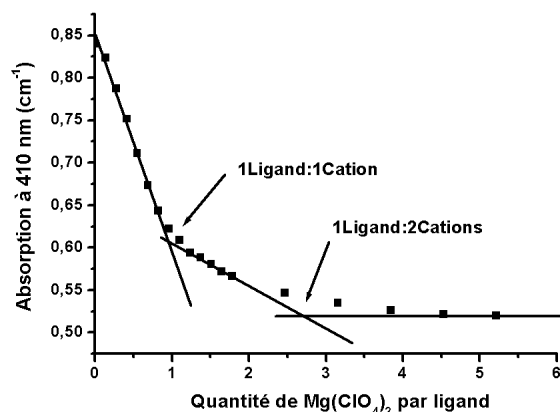


FIG. 2.3 – Courbe de titration à 410 nm de la molécule **BisSPb** de concentration $c = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ lors de l'ajout d'ions Mg^{2+} dans l'acétonitrile.

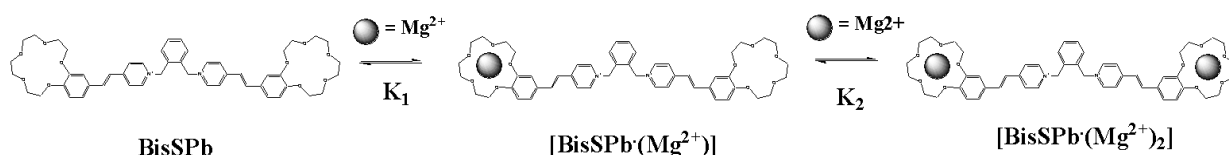


FIG. 2.4 – Réaction de complexation de **BisSPb** en présence de Mg^{2+} .

Composé	λ_{abs} (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Log K
BisSPa	409	56188	
BisSPa (Mg^{2+})	390	44471	Log $K_1 = 3.72 \pm 0.04$
BisSPa (Mg^{2+}) ₂	374	53328	Log $K_2 = 6.23 \pm 0.15$
BisSPb	407	53518	
BisSPb (Mg^{2+})	392	47727	Log $K_1 = 4.56 \pm 0.01$
BisSPb (Mg^{2+}) ₂	376	52827	Log $K_2 = 6.44 \pm 0.07$
BisSPc	407	59685	
BisSPc (Mg^{2+})	391	49263	Log $K_1 = 4.77 \pm 0.03$
BisSPc (Mg^{2+}) ₂	375	51318	Log $K_2 = 8.25 \pm 0.12$
BisSPd	408	57387	
BisSPd (Mg^{2+})	389	46578	Log $K_1 = 3.13 \pm 0.08$
BisSPd (Mg^{2+}) ₂	369	62801	Log $K_2 = 6.47 \pm 0.12$

FIG. 2.5 – Longueurs d'onde du maximum d'absorption et constantes de stabilité des complexes **BisSPa**, **BisSPb**, **BisSPc** et **BisSPd** avec un ou deux cations Mg^{2+} .

2.3 Investigation par la méthode de fluorescence

2.3.1 Fluorescence stationnaire

2.3.1.1 Etudes des spectres stationnaires

Les spectres de fluorescence stationnaires des différents complexes ont été mesurés dans l'acétonitrile. Les données concernant la longueur d'onde du maximum de fluorescence, les rendements quantiques de fluorescence des composés **BisSPa**, **BisSPb**, **BisSPc** et **BisSPd** et de leurs différents complexes sont résumées dans le tableau de la figure 2.6.

Composé	λ_{fluo} (nm)	Φ_{fluo} (%)	τ_{fluo} (ps)
BisSPa	567	2.75	186/348
BisSPa (Mg ²⁺)	567	1.76	159/367
BisSPa (Mg ²⁺) ₂	483	2.17	68
BisSPb	573	1.19	245/550
BisSPb (Mg ²⁺)	573	0.86	190/510
BisSPb (Mg ²⁺) ₂	487	2.37	70
BisSPc	569	3.56	228/450
BisSPc (Mg ²⁺)	569	1.92	119/434
BisSPc (Mg ²⁺) ₂	487	1.85	68
BisSPd	569	6.38	247/478
BisSPd (Mg ²⁺)	569	6.06	223/516
BisSPd (Mg ²⁺) ₂	484	2.73	75

FIG. 2.6 – Longueur d'onde du maximum d'absorption et constantes de stabilité des complexes **BisSPa**, **BisSPb**, **BisSPc** et **BisSPd** avec un ou deux cations Mg^{2+} .

La figure 2.7 montre les spectres stationnaires obtenus pour **BisSPd** libre et ses différents complexes dans l'acétonitrile. Les spectres de fluorescence du ligand seul et bi-complexé ont été obtenus par excitation à la longueur d'onde correspondant au maximum de la bande d'absorption. Pour le ligand mono-complexé, la longueur d'onde d'excitation choisie correspond au maximum de la bande d'absorption de la molécule bi-complexée. Tous les spectres de fluorescence ont été corrigés par rapport à l'absorption.

Il apparaît que le spectre d'absorption du complexe avec un seul cation peut être ajusté en une somme des spectres du ligand seul et du ligand entièrement complexé. En revanche, le spectre du ligand mono-complexé n'est pas une moyenne de la fluorescence de la molécule seule et bi-complexée ; il est pratiquement superposé avec le spectre du ligand libre.

Ceci suggère que notre ligand est composé de deux chromophores identiques qui, à l'état fondamental, se comportent comme deux molécules séparées, indépendamment de l'état d'occupation des éther-couronnes. Après excitation, la partie complexée de la molécule peut

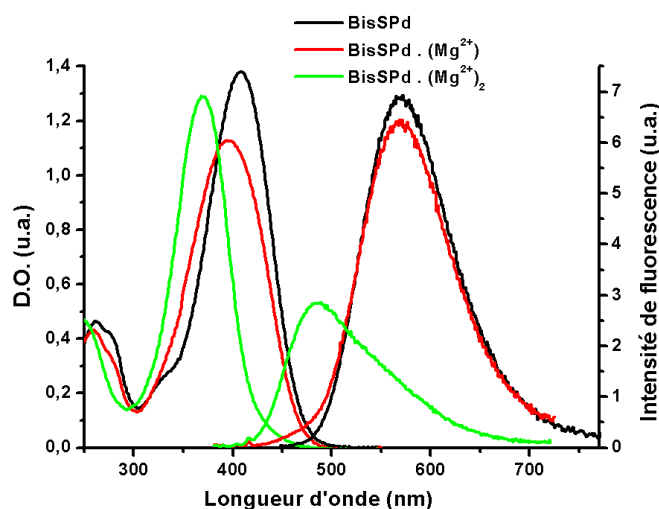


FIG. 2.7 – Spectres d'absorption et de fluorescence stationnaires de **BisSPd**, **BisSPd · (Mg²⁺)** et **BisSPd · (Mg²⁺)₂** dans l'acétonitrile pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-5} M$.

transférer son énergie au chromophore non-complexé qui possède un niveau d'énergie des états excités plus bas. Cette désexcitation du chromophore complexé induit une diminution de l'intensité de fluorescence de la partie complexée et une augmentation de la fluorescence de la partie non-complexée.

2.3.1.2 Calcul du rendement de transfert d'énergie à partir des spectres stationnaires

Le rendement de transfert d'énergie Φ_{TE} peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Phi_{TE} = 1 - \frac{\Phi_D}{\Phi_D^0} \quad (2.1)$$

où Φ_D et Φ_D^0 sont les rendements quantiques de fluorescence du donneur en présence et en absence d'accepteur.

Dans notre cas, les spectres de fluorescence du ligand libre et du ligand bi-complexé sont en partie superposés. Afin de nous affranchir de ce problème, nous avons déconvolué le spectre de fluorescence stationnaire de la molécule mono-complexée en une somme des spectres de fluorescence du ligand seul et du ligand bi-complexé, comme le montre la figure 2.8.

Le rapport du rendement quantique de fluorescence du donneur en présence d'accepteur sur le rendement quantique de fluorescence du donneur en absence d'accepteur revient

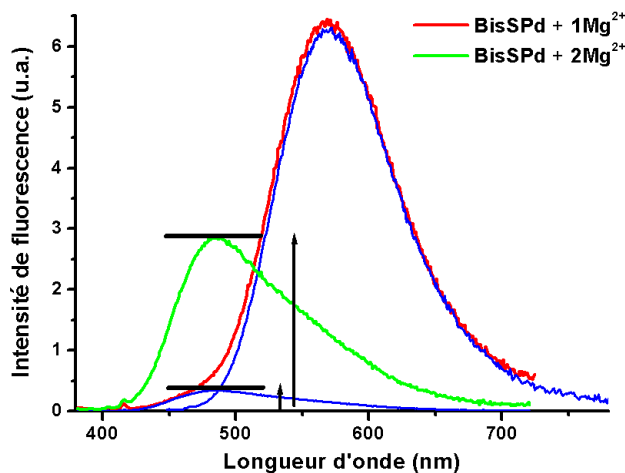


FIG. 2.8 – Déconvolution du spectre de fluorescence stationnaire de **BisSPd** · (Mg^{2+}) dans l'acétonitrile en une somme du spectre de **BisSPd** · (Mg^{2+})₂ et **BisSPd**.

à faire le rapport de l'intégrale de fluorescence de la contribution du chromophore complexé dans la bande de fluorescence de **BisSPd** · (Mg^{2+}) sur l'intégrale de fluorescence de **BisSPd** · (Mg^{2+})₂.

Cependant, les spectres d'absorption du ligand libre et du ligand bi-complexé étant eux aussi en partie superposés, lors de l'excitation du complexe mono-complexé, nous excitons en majorité le chromophore complexé mais aussi une partie des chromophores non-complexés. Ceci a pour effet d'augmenter de manière artificielle la valeur du rendement de transfert. Pour corriger cette source d'erreur, nous ajustons le spectre d'absorption de **BisSPd** · (Mg^{2+}) en une somme du spectre de **BisSPd** et **BisSPd** · (Mg^{2+})₂. Ainsi, le rapport de l'absorption due aux chromophores complexés sur l'absorption totale à la longueur d'onde d'excitation nous donne le pourcentage de molécules mono-complexées excitées sur leur chromophore complexé, soit 44.5% dans le cas de **BisSPd** · (Mg^{2+}), comme le montre la figure 2.9.

Ainsi, nous pouvons calculer l'efficacité de transfert d'énergie en utilisant la formule 2.1 dans laquelle on remplace le rapport $\frac{\Phi_D}{\Phi_D^0}$ par le rapport de l'intégrale de fluorescence de la contribution du chromophore complexé dans la bande de fluorescence de **BisSPd** · Mg^{2+} divisée par le pourcentage de molécules mono-complexées excitées sur leur chromophore complexé (44.5%) sur l'intégrale de fluorescence de **BisSPd** · (Mg^{2+})₂. Nous trouvons ainsi un rendement de transfert qui est de 73% dans les cas de **BisSPd** · (Mg^{2+}). Nous avons procédé de même pour les complexes **BisSPa** · (Mg^{2+}), **BisSPb** · (Mg^{2+}) et **BisSPc** · (Mg^{2+}) pour lesquels nous trouvons une efficacité de transfert de respectivement 97.4%, 99.2% et 96.9%.

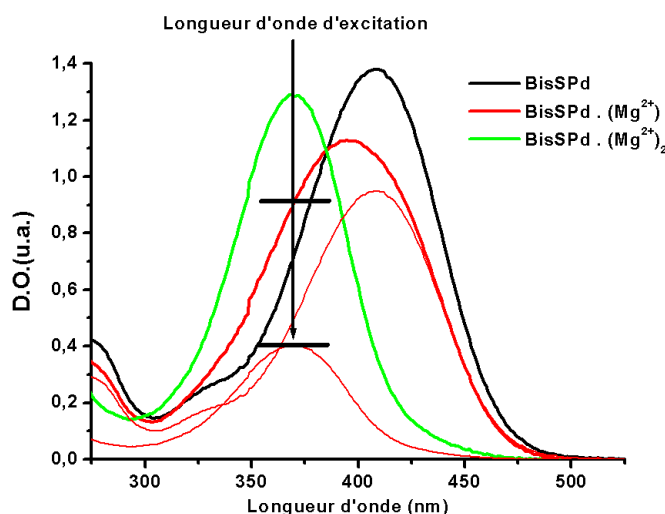


FIG. 2.9 – Déconvolution du spectre d'absorption stationnaire de **BisSPd** · (Mg^{2+}) dans l'acétonitrile en une somme du spectre de **BisSPd** · (Mg^{2+})₂ et **BisSPd**.

2.3.2 Fluorescence résolue en temps

Des expériences de mesure du déclin de fluorescence de **BisSPa**, **BisSPb**, **BisSPc** et **BisSPd** et de leurs différents complexes ont été réalisées dans l'acétonitrile. Les cinétiques obtenues ont été ajustées par un modèle à deux niveaux pour les ligands seuls et pour les systèmes mono-complexés et par un système à un seul niveau pour les molécules bi-complexées. Les constantes de temps mesurées sont résumées dans le tableau de la figure 2.6.

Les mesures expérimentales de fluorescence résolue en temps montrent que la durée de vie des chromophores complexés est plus courte que celles des chromophores libres. Ceci est en accord avec le comportement photophysique de la molécule **couronneSP** décrit précédemment. L'introduction d'un cation dans la couronne réduit le transfert de charge intramoléculaire. Par conséquent, les niveaux énergétiques des états excités sont déplacés vers les hautes énergies, ce qui réduit la hauteur des barrières énergétiques menant à l'isomérisation ou à la rotation de parties de la molécule.

Les durées de vie des molécules mono-complexées sont d'un ordre de grandeur comparable à celles des ligands seuls. Ceci montre que la fluorescence est émise par le chromophore non-complexé et vient conforter notre hypothèse d'un transfert d'énergie de la partie complexée vers la partie non complexée.

En revanche, nous n'avons observé aucune fluorescence courte du côté bleu correspondant à l'émission du chromophore complexé, ni aucun retard d'apparition de la luminescence du côté rouge. Ceci peut être dû, d'une part, à une efficacité de transfert impor-

tante ; d'autre part, cette absence de luminescence et de retard peut provenir de la faible résolution de notre système de mesure (environ 20 *ps*). Il semble donc que la durée du transfert d'énergie soit plus courte que ces 20 *ps*. Nous sommes donc passés à des expériences d'absorption transitoire avec une bien meilleure résolution.

2.4 Mesures d'absorption transitoire

Les mesures d'absorption transitoire des ligands seuls et complexés ont été obtenues avec une résolution de quelques dizaines de femtosecondes.

2.4.1 Description des spectres d'absorption transitoire

Le spectre du ligand **BisSPa** libre dans l'acétonitrile révèle la présence d'une bande d'absorption à environ 445 *nm* et d'une bande de gain située autour de 520 *nm* pour les délais courts et 580 *nm* pour les retards plus importants, comme le montre la figure 2.10.

Ce phénomène correspond à un déplacement de la bande de gain vers les basses énergies lors de la solvation du ligand par l'acétonitrile. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre "Propriétés photophysiques de la molécule **met-couronneSP**", les chromophores constituant les molécules **BisSPa**, **BisSPb**, **BisSPc** et **BisSPd** ont une variation de moment dipolaire importante ($\Delta\mu \approx 7\text{Debye}$), ce qui est en accord avec un déplacement conséquent de la bande de gain dû à la solvation. Ce processus de solvation est également responsable du léger déplacement de la bande d'absorption vers les hautes énergies.

Pour la molécule bi-complexée, on n'observe pas de déplacement de la bande de gain initialement située à 520 *nm* vers les grandes longueurs d'onde. Ceci vient de l'introduction du cation dans la couronne qui réduit la force du donneur. Ainsi, le changement de moment dipolaire entre les états S0 et S1 du chromophore complexé est beaucoup plus faible que pour le chromophore libre, ce qui explique que le solvatochromisme soit très peu visible pour le ligand bi-complexé. Des simulations de chimie quantique réalisées sur le programme MOPAC nous ont donné un moment dipolaire du chromophore complexé de 4.3 *Debye* à l'état fondamental et de 4.1 *Debye* à l'état excité, ce qui confirme notre discussion précédente.

En ce qui concerne le ligand mono-complexé, les mesures ont été réalisées en choisissant une longueur d'onde d'excitation de 370 *nm*, c'est-à-dire que nous avons excité la molécule du côté du chromophore complexé. Pourtant, les spectres transitoires ne montrent la présence d'aucune bande de gain à 520 *nm* pour les retards longs. Cela signifie que le signal de gain provenant du chromophore complexé disparaît et ce avec une constante de temps beaucoup plus courte que sa durée de vie mesurée précédemment en absence d'accepteur d'énergie. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'un transfert d'énergie très rapide de la partie complexée de la molécule vers la partie non-complexée.

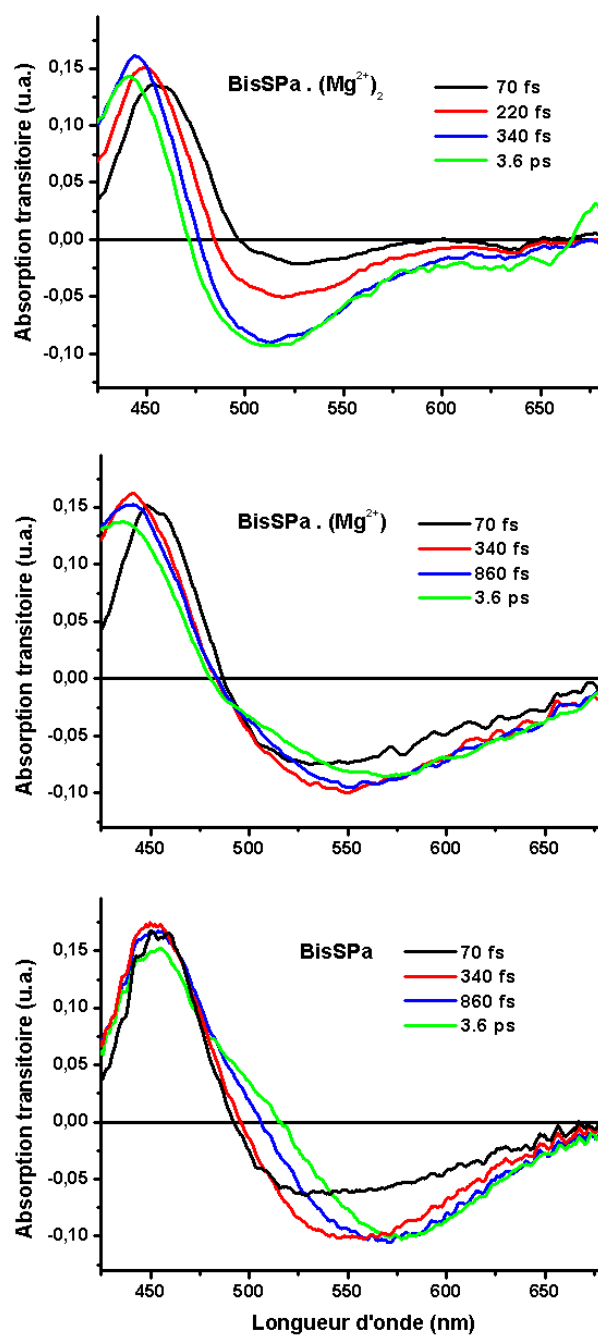


FIG. 2.10 – Spectres d'absorption transitoire de **BisSPa** et de ses différents complexes avec Mg^{2+} pour différents retards, dans l'acétonitrile.

2.4.2 Etudes des cinétiques d'absorption transitoire

Afin d'analyser ce transfert d'énergie, nous avons cherché des signatures spectrales spécifiques provenant du chromophore complexé (donneur d'énergie) et du chromophore libre (accepteur d'énergie). La dynamique de désexcitation du donneur peut être suivie à 520 nm (longueur d'onde de sa bande de fluorescence et de gain). La dynamique d'excitation de l'accepteur peut, quant à elle, être suivie à 580 nm , ce qui correspond à sa bande de gain. Ces cinétiques dans l'acétonitrile du ligand libre, mono-complexé et bi-complexé de **BisSPa** à 520 nm et 580 nm sont représentées sur la figure 2.11. La croissance du signal à 580 nm pour la molécule non-complexée est due à l'effet de solvation dynamique. En ce qui concerne la molécule mono-complexée, elle montre une décroissance du gain à 520 nm plus rapide que dans la molécule bi-complexée ainsi qu'un retard de l'apparition du gain à 580 nm comparée à la molécule libre.

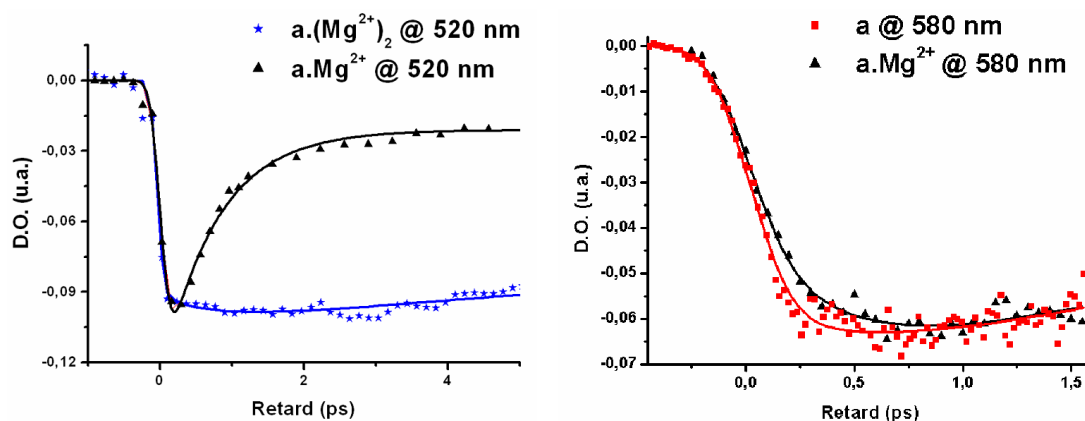


FIG. 2.11 – Comparaison des cinétiques des bandes de gain à 520 nm et 580 nm de **BisSPa**, **BisSPa** · (Mg^{2+}) et **BisSPa** · (Mg^{2+})₂ dans l'acétonitrile.

Nous pensons que la décroissance plus rapide du gain à 520 nm du ligand mono-complexé est due à la présence d'une voie de relaxation supplémentaire de l'état excité du chromophore complexé, ce qui correspond au phénomène de transfert d'énergie. De la même manière, le transfert d'énergie explique le retard d'apparition du gain à 580 nm .

2.4.3 Calcul de la constante de temps et de l'efficacité du transfert d'énergie intramoléculaire

La différence entre la cinétique du gain du ligand mono-complexé et celle du ligand libre nous donne une estimation de la constante de temps du transfert d'énergie. Nous avons tracé cette différence à 580 nm pour le cas de **BisSPd** · (Mg^{2+}) sur la figure 2.12.

La courbe obtenue pour les différents composés a été ajustée par une courbe mono-exponentielle dont la constante de temps correspond à la constante de temps du transfert

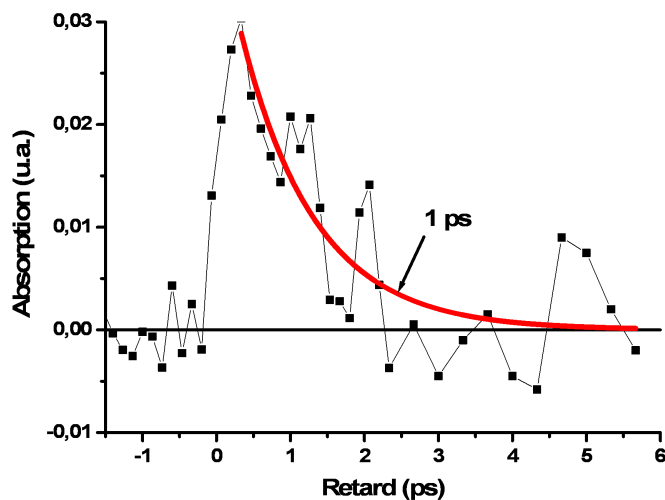


FIG. 2.12 – Différence entre la cinétique de gain de **BisSPd** · (Mg^{2+}) et de **BisSPd** à 580 nm dans l'acétonitrile.

d'énergie. Nous trouvons que celle-ci est de 180 fs pour **BisSPa** · (Mg^{2+}), 820 fs pour **BisSPb** · (Mg^{2+}), 6 ps pour **BisSPc** · (Mg^{2+}) et 1 ps pour **BisSPd** · (Mg^{2+}).

On peut, à partir de ces constantes de temps de transfert, calculer le rendement de transfert d'énergie qui s'écrit :

$$\Phi_{TE} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0} \quad (2.2)$$

où τ_D et τ_D^0 sont les durées de vie du donneur en présence et en absence d'accepteur.

Si on prend pour τ_D^0 la durée de vie de fluorescence du ligand bi-complexé mesurée lors des expériences de fluorescence résolue en temps et pour τ_D la constante de temps de transfert d'énergie qui est environ égale à la durée de vie du donneur, on trouve une efficacité de transfert d'énergie de 99.7% pour **BisSPa** · (Mg^{2+}), 98.9% pour **BisSPb** · (Mg^{2+}), 91.2% pour **BisSPc** · (Mg^{2+}) et 98.7% pour **BisSPd** · (Mg^{2+}).

2.5 Discussion

2.5.1 Discussion sur les rendements quantiques de transfert d'énergie.

Les rendements quantiques de transfert d'énergie ont pu être calculés à partir des spectres de fluorescence stationnaire d'une part et des expériences d'absorption transitoire

d'autre part. Les valeurs trouvées sont bien du même ordre de grandeur même si de faibles différences existent. En effet, notre solution de **BisSP** · (Mg^{2+}) contient des traces d'un mélange de **BisSP** seul et de **BisSP** · (Mg^{2+})₂. Ceci a pour effet de diminuer de manière artificielle la valeur du rendement quantique de transfert calculée grâce aux expériences stationnaires.

De plus, lors de nos expériences d'absorption transitoire, la longueur d'onde d'excitation choisie était d'environ 370 nm et la puissance du laser était telle que seul le chromophore complexé a été excité. Ici se pose à nouveau le problème du recouvrement du spectre d'absorption du chromophore seul et complexé. En réalité, nous n'avons excité qu'environ 50% des chromophores complexés, le reste de l'excitation ayant servi à exciter directement les chromophores libres. Ainsi, les cinétiques des ligands mono-complexés à 520 et 580 nm correspondent en réalité à une superposition des cinétiques de solvation des ligands libres excités directement, du transfert d'énergie et de la solvation des chromophores libres excités par transfert d'énergie. Ceci rend donc très difficile la détermination exacte de la constante de temps du transfert d'énergie et les valeurs trouvées ne sont en réalité que des estimations.

2.5.2 Discussion sur le mécanisme du transfert d'énergie.

Après avoir calculé les rendements quantiques de transfert, nous nous sommes interrogés sur le mécanisme qui intervient dans notre transfert d'énergie intramoléculaire. A l'aide du programme de mécanique moléculaire MM2, nous avons recherché la configuration géométrique des différents ligands mono-complexés correspondant à une énergie potentielle minimale. Ces configurations sont représentées sur la figure 2.13.

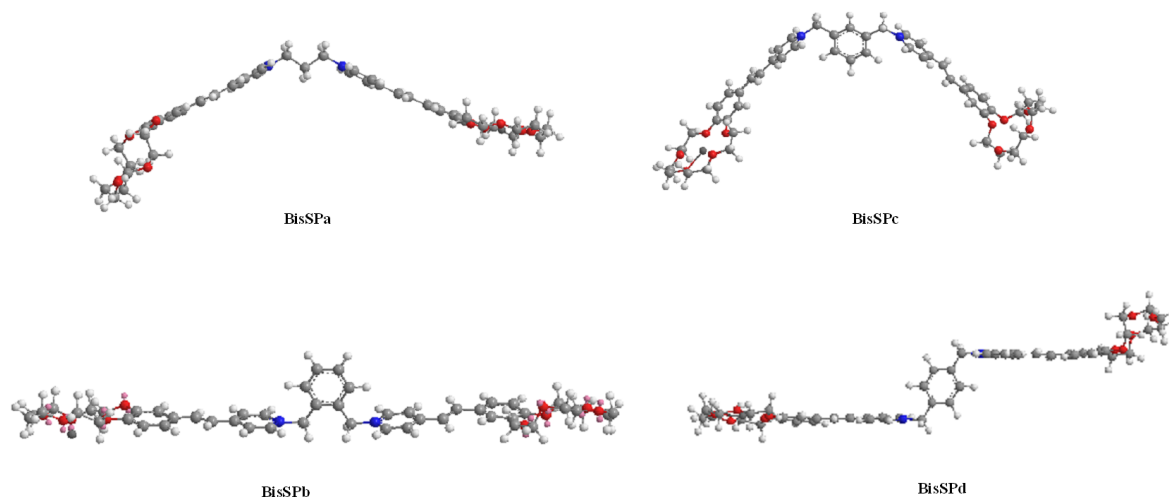


FIG. 2.13 – Configurations géométriques les plus favorables des composés **BisSPa** · (Mg^{2+}), **BisSPb** · (Mg^{2+}), **BisSPc** · (Mg^{2+}) et **BisSPd** · (Mg^{2+}).

Dans tout les cas, nous trouvons que la distance entre les extrémités du donneur et de l'accepteur est de quelques Å. Cette distance étant assez faible, les deux mécanismes de transfert d'énergie peuvent avoir lieu. Cependant, on peut envisager le fait que l'espaceur, c'est-à-dire le groupement alkyl ou le diméthyl-phényl, peut jouer un rôle d'isolateur, empêchant ainsi l'échange d'électron. Il semble donc que le transfert se fasse par interaction coulombienne.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les constantes de temps de transfert dans les composés **BisSPa-d** · (Mg^{2+}) en utilisant les formules 1.3, 1.4 et 1.5.

Les différentes valeurs des angles Φ , θ_A , θ_D , la valeur de κ^2 , l'intégrale de recouvrement $J = \int_0^\infty I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$ et la distance donneur-accepteur r sont données dans le tableau de la figure 2.14. Sont mentionnées également les valeurs calculées du rayon de Förster R_0 , de la constante de vitesse $k_{TE}^{Förster}$ ainsi que la constante de temps τ_{TE} du transfert.

Composé	Φ (degré)	θ_A (degré)	θ_D (degré)	κ^2	J ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot nm^4$)	R_0 (Å)	r (Å)	K_{TE} (ps^{-1})	τ_{TE}	τ_{TE} (expé- ri- mental)
BisSPa . (Mg^{2+})	0	25	25	2.15	7.11×10^{14}	31.1	12.9	2.89	340 fs	180 fs
BisSPb . (Mg^{2+})	0	0	0	4	2.48×10^{14}	29.3	14.6	0.93	1.0 ps	820 fs
BisSPc . (Mg^{2+})	0	40	40	0.56	2.18×10^{14}	20.0	13.6	0.14	6.7 ps	6 ps
BisSPd . (Mg^{2+})	0	15	15	3.24	2.20×10^{14}	28.4	15.2	0.57	1.9 ps	1 ps

FIG. 2.14 – Angles Φ , θ_A , θ_D , facteur d'orientation κ^2 , intégrale de recouvrement J , rayon de Förster R_0 , distance donneur-accepteur r , constante de vitesse et de temps $k_{TE}^{Förster}$ et τ_{TE} et constante de temps de transfert d'énergie déterminé expérimentalement des ligands mono-complexés **BisSPa** · (Mg^{2+}), **BisSPb** · (Mg^{2+}), **BisSPc** · (Mg^{2+}) et **BisSPd** · (Mg^{2+}).

Les constantes de temps calculées de manière théorique sont très proches des valeurs trouvées expérimentalement par les expériences d'absorption transitoire, ce qui confirme notre hypothèse de transfert d'énergie par le mécanisme de Förster.

2.5.3 Discussion sur les spectres de fluorescence stationnaires.

Malgré un transfert d'énergie extrêmement rapide et donc ultra-efficace avec des rendements supérieurs à 90%, les spectres stationnaires du paragraphe 2.3.1 montrent que le rendement quantique de fluorescence du chromophore excité par transfert d'énergie est inférieur à celui du chromophore libre excité directement. Ceci est en corrélation avec les durées de vie de fluorescence mesurées, le chromophore non-complexé excité par transfert d'énergie relaxant plus vite que le chromophore libre excité directement.

Ceci indique que la configuration géométrique du ligand libre et de la molécule mono-complexée peut être différente, ce qui peut conduire à des différences dans la relaxation des états excités. En effet, des simulations de chimie quantique réalisées sur MOPAC ont montré que le ligand libre a une configuration géométrique totalement plane. En revanche, il apparaît que dans la molécule mono-complexée, le chromophore accepteur d'énergie présente un angle de rotation du donneur de charge autour de la simple liaison C-C de plusieurs dizaines de degrés. Ainsi, dans le ligand avec un seul magnésium, les voies de relaxation non-radiatives du chromophore libre sont favorisées comparées au ligand seul. La partie donneuse de charge du chromophore accepteur d'énergie présentant déjà un angle de rotation à l'état Franck-Condon, la relaxation non-radiative par le mécanisme loose-bolt se fait plus rapidement, ce qui réduit la durée de vie radiative du composé et diminue ainsi son rendement quantique de fluorescence.

2.6 Conclusion

Nous avons donc présenté ici un modèle d'antenne supramoléculaire de collecte de la lumière original montrant un transfert d'énergie intramoléculaire ultra-efficace. Le système est constitué de deux chromophores identiques de styrylpyridine contenant un éther-couronne, connectés au niveau de la pyridine par un groupement alkyl ou bien un diméthylbenzène en position ortho-, para- ou méta-. L'introduction d'un cation de Mg^{2+} dans une seule couronne dissymétrise la molécule. Celle-ci montre alors des propriétés de transfert d'énergie.

La lumière excitatrice peut être absorbée indépendamment par les deux chromophores. Pour de faibles intensités d'excitation, un seul des deux chromophores est excité. Si le chromophore non-complexé est excité, il relaxe par isomérisation et rotation conformationnelle avec des constantes de temps de l'ordre de plusieurs centaines de picosecondes. Si c'est le chromophore complexé qui est excité, celui-ci relaxe par isomérisation et rotation conformationnelle en 68 à 75 *ps* en parallèle avec un transfert d'énergie dirigé vers le chromophore non-complexé en 180 *fs* à 6 *ps*, comme le montre la figure 2.15.

Ce transfert d'énergie intramoléculaire directionnel est ultra-efficace (> 99.7%) et se fait par interaction coulombienne.

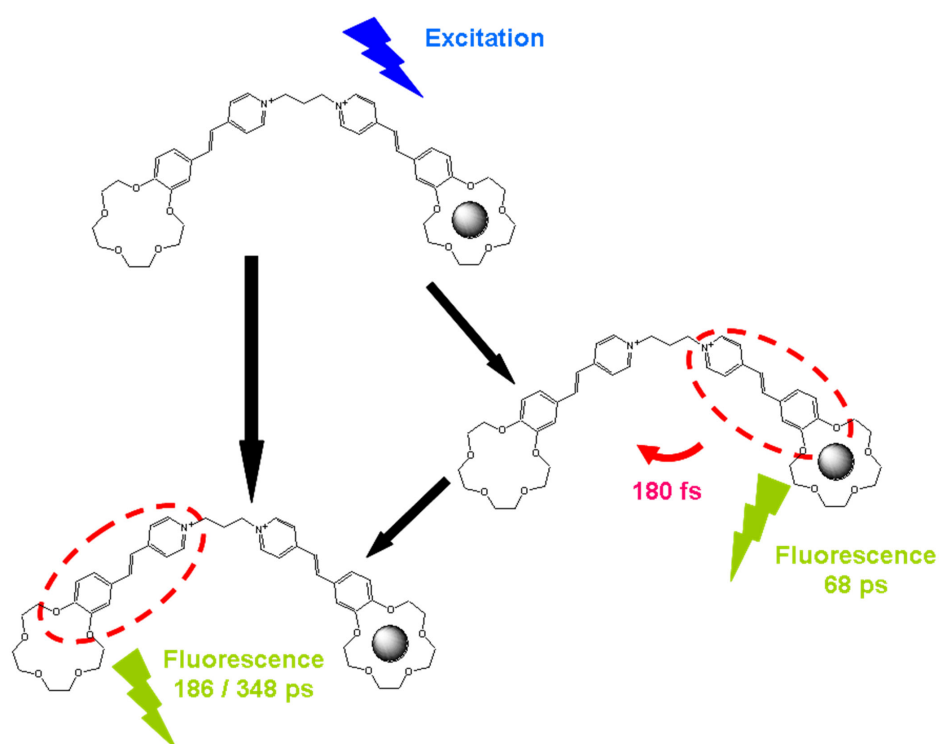


FIG. 2.15 – Schéma représentant l'évolution de la molécule **BisSPa** · (Mg^{2+}) après excitation.

Sixième partie

Approche vers le stockage d'énergie et la spintronique

Les complexes à métaux de transition représentent un champ de recherche de grand intérêt du fait de leurs nombreuses applications, notamment dans la conception de diodes électroluminescentes organiques (OLED) [67], dans les systèmes biologiques [68], dans le domaine thérapeutique ou encore pour le stockage d'information[69].

Les complexes de Cuivre(I) et Argent(I) représentent la plus grande classe de composés présentant un intérêt photophysique et photochimique basés sur des éléments métalliques relativement abondants et par conséquent bon marché. Les composés contenant du Cuivre ou de l'Argent jouent un rôle essentiel dans les systèmes biologiques. Leur étude représente un intérêt dans des applications telles que la conversion de l'énergie solaire, le stockage de l'énergie lumineuse, et également dans leur utilisation en tant que sondes chimiques pour les structures biologiques [70].

Le contrôle des propriétés magnétiques des composés de coordination par la lumière représente quant à lui un enjeu crucial pour leurs applications en optoélectronique. En effet, les complexes à transition de spin sont une classe intéressante de composés montrant de possibles applications futures en tant qu'interrupteur moléculaire ou bien dans le stockage d'information [71]. Ce phénomène de transition de spin est le plus communément étudié dans les complexes contenant du Fer(II).

Dans cette partie, nous allons décrire les résultats préliminaires que nous avons obtenus dans la construction et l'étude de complexes à métaux de transition. Nous verrons d'abord les étapes d'"assemblage" de composés bichromophoriques de styrylphénantrolines complexant un ion Cuivre(I) ou Argent(I). Nous montrerons de plus comment nous avons mis en évidence l'existence d'un équilibre entre les états singulet et triplet de ces composés. Dans le second chapitre, nous étudierons la construction et la structure géométrique de complexes basés sur Fer(II).

Chapitre 1

Les complexes avec Cuivre(I) ou Argent(I)

La conception et l'étude de composés supramoléculaires appliqués à la conversion et le stockage de l'énergie solaire est d'une grande importance. Le travail de recherche consiste essentiellement en la modification du design moléculaire en vue d'une optimisation de leurs propriétés électroniques. Plus précisément, ces études ont pour but l'amélioration de l'absorption, l'accordabilité de la longueur d'onde de luminescence ou bien la prolongation de la durée de vie d'un état excité. Cette dernière est d'un intérêt crucial puisqu'un composé montrant une très longue durée de vie peut présenter une fonction de "réservoir d'énergie".

Il a été montré que les complexes à métaux de transition basés sur le Cuivre(I) associé à deux phénanthrolines substitués présentent des propriétés remarquables telles que la facilité de préparation, une absorption dans la région spectrale visible, des états électroniques excités de longue durée de vie et une luminescence intense [72]. Ces caractéristiques rendent donc ces composés très attractifs d'un point de vue pratique puisque de nombreuses applications peuvent alors être envisagées. De nombreuses recherches ont été menées dans le but d'exalter les propriétés de luminescence des complexes de Cu(I)-phénanthroline. La stratégie adoptée peut être basée sur une modification de la nature chimique, de la taille et de la position des substituants des phénanthrolines, ce qui influence la géométrie du complexe et donc ses propriétés d'émission. Mais une autre stratégie pour prolonger la durée de vie de luminescence consiste à établir un équilibre entre l'état électronique excité correspondant au transfert de charge métal-ligand (MLCT) et un état électronique excité d'un chromophore organique greffé sur notre complexe [73].

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment nous avons construit des complexes sandwich basés sur deux styrylphénanthrolines reliés par un cation de Ba^{2+} qui, après réaction de cyclisation, sont associés à un ion Cuivre(I) ou Argent(I). De tels composés présentent un équilibre réversible entre leurs états singulet et triplet. La présence dans ce composé de deux phénanthrolines et de quatre couronnes non complexées nous laisse une grande liberté dans l'association de ces complexes avec des chromophores organiques adaptés permettant un transfert d'énergie réversible, ouvrant la voie vers la conception

d'un très grand nombre de "réservoirs d'énergie" accordables.

1.1 Etude des réactions de complexation

Pour notre étude, nous sommes partis de molécules de styrylphénanthroline sur lesquelles ont été greffés des éther-couronnes, conférant à la molécule des propriétés de complexation de cations ou de groupements moléculaires spécifiques. La molécule de styrylphénanthroline avec couronne **SPhenan** est représentée sur la figure 1.1.

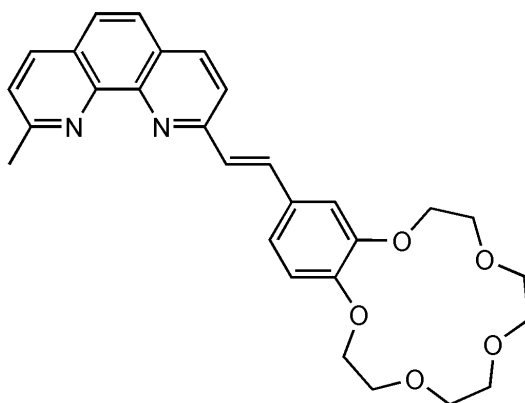


FIG. 1.1 – Formule de **SPhenan**.

1.1.1 Réaction de complexation de **SPhenan** avec Ba^{2+}

1.1.1.1 Formation d'un complexe sandwich

Nous avons vu dans la partie IV que les éther-couronnes peuvent complexer de manière spécifique certains cations métalliques alcalins et alcalino-terreux. Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences de titrage photométrique de **SPhenan** par Ba^{2+} . A partir de 2 *ml* d'une solution de **SPhenan** de concentration $c = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ dans l'acétonitrile, nous avons rajouté de petites quantités de perchlorate de Ba^{2+} de concentration initiale $c = 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Les variations du spectre d'absorption sont représentées sur la figure 1.2.

Le spectre d'absorption de **SPhenan** est constitué d'une bande principale à 350 *nm* correspondant au transfert de charge intramoléculaire. On constate également la présence de bandes secondaires à 235, 270, 305 et 370 *nm* dues aux transitions $\pi - \pi^*$ des différents groupements moléculaires de notre composé. Lors de l'ajout de Ba^{2+} , la bande d'absorption à 350 *nm* correspondant au transfert de charge se déplace vers les courtes longueurs d'ondes à 335 *nm*. On constate également que la faible bande située à 270 *nm* due à l'absorption du diméthoxyphényl se déplace vers le bleu. Ceci montre que les ions Ba^{2+} se

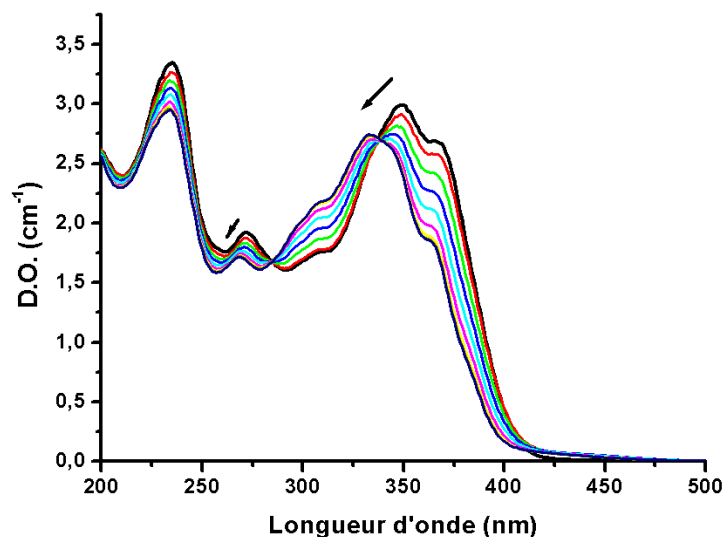


FIG. 1.2 – Variation du spectre d’absorption de **SPhenan** lors de l’addition de perchlorate de Ba^{2+} . La concentration initiale de **SPhenan** est de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et les spectres sont mesurés après chaque ajout de 14 nmol de cations. Volume de la solution = 2 ml

fixent dans la couronne. En effet, comme nous l’avons déjà vu, un tel type de complexation réduit le transfert de charge intramoléculaire, ce qui déplace les bandes d’absorption vers le bleu. Le tracé de la variation de l’absorptivité à 360 nm en fonction du rapport des concentrations de métal sur ligand (cf figure 1.3) nous permet de déterminer la stoechiométrie du complexe formé qui est de deux ligands pour un cation. Une analyse de la variation des spectres d’absorption lors de l’ajout de Ba^{2+} par le programme SPECFIT nous a permis de confirmer cette stoechiométrie et de déterminer la constante de complexation valant $\log K = 10,54 \pm 0,30$.

Il semble donc qu’il se forme un complexe sandwich comme représenté sur la figure 1.4, que nous noterons par la suite **A**.

Un tel type de géométrie en sandwich a déjà été observé dans des composés similaires au nôtre dans lesquels par exemple les phénanthrolines sont remplacés par des groupements quinolines (SQuinoline) [74]. Cette configuration géométrique a notamment été confirmée par des expériences de diffraction des rayons X, comme le montre la figure 1.5.

1.1.1.2 Réaction de cyclisation

Nous avons ensuite irradié notre complexe sandwich **A** à 335 nm . Cette irradiation engendre des changements drastiques du spectre d’absorption, comme le montre la figure 1.6.

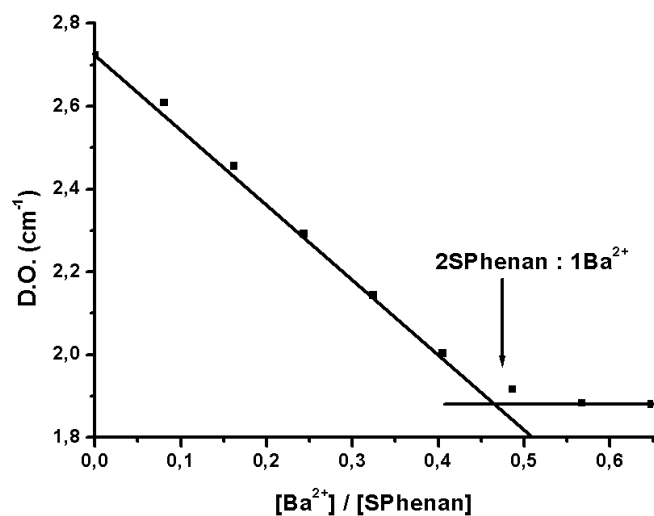


FIG. 1.3 – Variation de l'absorptivité à 360 nm en fonction du rapport de concentration de Ba^{2+} sur **SPhenan**.

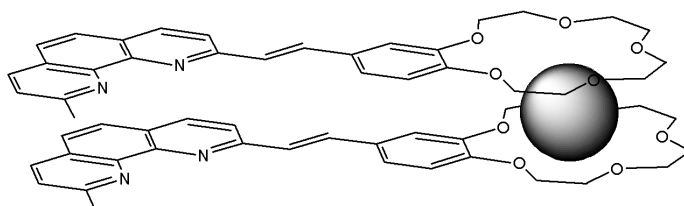


FIG. 1.4 – Complexe sandwich **A** de deux **SPphenan** avec un Ba^{2+} .

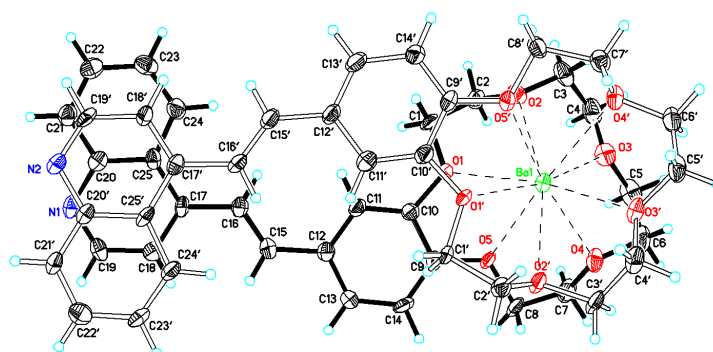


FIG. 1.5 – Géométrie du complexe sandwich de deux **SQuinoline** avec Ba^{2+} obtenue par diffraction des rayons X.

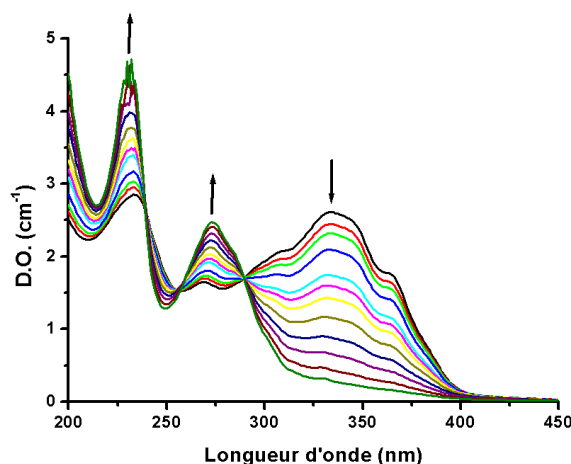


FIG. 1.6 – Changement des spectres d'absorption du complexe sandwich **A** lors de son irradiation à 335 nm. Les spectres sont représentés pour des intervalles de temps d'irradiation variables et pour une concentration de **A** valant $c = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

En effet, il apparaît que la bande principale à 335 nm due au transfert de charge intramoléculaire disparaît, tandis que de nouvelles bandes à 270 nm et 230 nm apparaissent. La disparition de la bande due au transfert de charge indique que lors de l'irradiation, la conjugaison entre le donneur de charges et l'accepteur disparaît. De plus, les bandes à 270 nm et 230 nm qui apparaissent correspondent à l'absorption de phénanthroline seul [75]. Ces changements semblent indiquer que l'irradiation provoque une réaction de cyclisation de notre complexe, comme le montre la figure 1.7. Une telle réaction a elle aussi été mise en évidence dans des complexes sandwich de deux composés similaires à **SPhenan** avec un Ba^{2+} dans des travaux précédents [74].

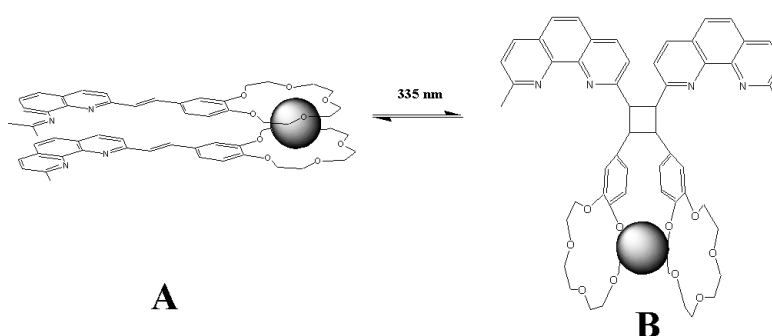


FIG. 1.7 – Réaction de cyclisation lors de l'irradiation à 335 nm du complexe sandwich **A**.

Le rendement quantique de cyclisation mesuré est de 0,3. Par la suite, nous appellerons la molécule cyclisée **B**.

1.1.2 Réaction de complexation de la molécule cyclisée avec Cuivre(I)/Argent(I)

1.1.2.1 Complexation de **B** avec Cuivre(I)

Le spectre d'absorption de la molécule cyclisée **B** dans l'acétonitrile est donné sur la figure 1.8. Afin d'étudier la réaction de complexation de ce composé avec Cuivre(I), nous avons réalisé des expériences de titrage photométrique. A partir d'une solution de 2 *ml* de molécules cyclisées de concentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, nous avons rajouté de petites quantités de perchlorate de Cuivre(I) (chaque ajout correspondait à 8 μl de solution de concentration initiale $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$). Les variations du spectre d'absorption lors du titrage sont représentées sur la figure 1.8.

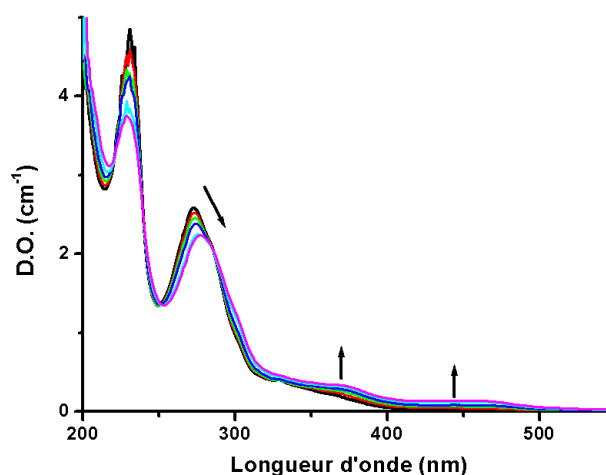


FIG. 1.8 – Variation du spectre d'absorption de la molécule cyclisée **B** lors de l'addition de perchlorate de Cuivre(I). La concentration initiale de molécule cyclisée est de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et les spectres sont mesurés après chaque ajout de 8 *nmol* de cations. Volume de la solution = 2 *ml*

Lors de l'ajout de cations, la bande d'absorption de phénanthroline initialement située à 270 *nm* se déplace à 280 *nm*. Ceci traduit le fait que les ions Cuivre(I) vont se fixer sur les atomes d'azote. Un tel déplacement de la bande d'absorption vers les basses énergies a déjà été observé lors de la complexation de nombreux ions métalliques avec phénanthroline [75].

De plus, on observe l'apparition de nouvelles bandes d'absorption situées entre 320 et 500 nm correspondant au transfert de charge métal-ligand (MLCT).

La courbe représentant la variation de l'absorbance à 270 nm en fonction du rapport molaire du cation sur le ligand seul est donnée sur la figure 1.9.

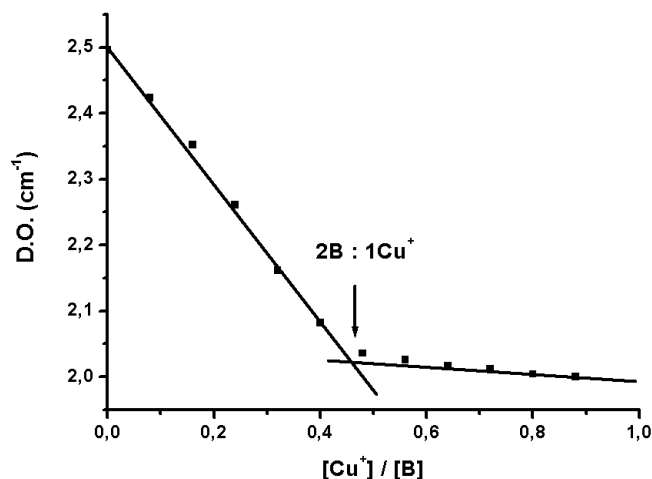


FIG. 1.9 – Variation de l'absorbance à 270 nm en fonction du rapport de concentration de Cu^+ sur la concentration de molécules cyclisées.

A partir du programme SPECFIT, nous avons déterminé les stœchiométries des complexes formés. Il se forme un complexe de deux molécules cyclisées **B** pour un ion Cu^+ (que nous appellerons par la suite le complexe **C**) dont la constante d'association vaut $\log K = 11,18 \pm 0,28$.

1.1.2.2 Complexation de B avec Argent(I)

Nous avons procédé de la même manière avec des ions Ag^+ au lieu de Cu^+ . Dans ce cas là, nous trouvons également qu'il se forme un complexe de stœchiométrie deux ligands **B** pour un ion Ag^+ . La constante d'association calculée avec le programme SPECFIT du complexe avec l'argent est de $\log K = 13,4 \pm 1,1$. Le nouveau complexe formé sera nommé **D**.

1.1.3 Décoordination du cation Ba^{2+} dans les complexes C et D

Nous avons cherché à optimiser encore plus nos complexes **C** et **D** en essayant de décoordonner le cation Ba^{2+} . En effet, la décomplexation de cet ion permet de libérer les éther-couronnes, ce qui augmente d'autant plus la possibilité d'une complexation éventuelle et future de notre composé **C** ou **D** avec un chromophore adapté. Afin de vérifier si l'ajout

d'eau entraîne une décomplexation des ions Ba^{2+} de la couronne, nous avons réalisé des expériences de titrage photométrique de notre solution de **C** ou **D** avec une solution d'eau pure. La variation des spectres d'absorption d'une solution de 2 *ml* de **C** (partiellement cyclisé) de concentration $c = 2.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ dans l'acétonitrile après chaque ajout de 1.1 *mmol* de H_2O est donnée sur la figure 1.10.

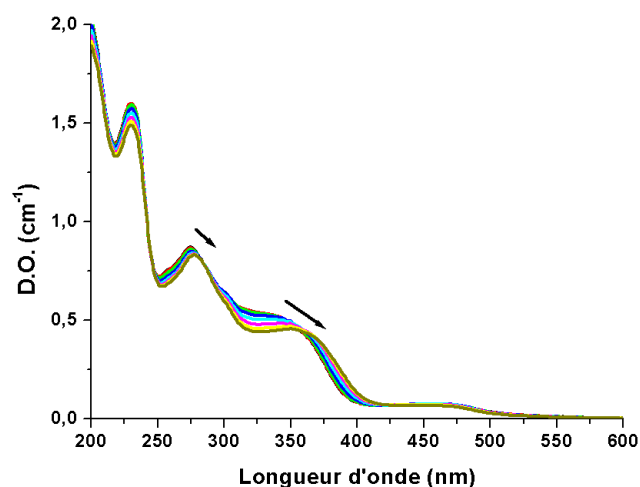


FIG. 1.10 – Variation de l'absorbance de la solution de **C** de concentration initiale $c = 2.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ après chaque ajout de 1.1 *mmol* d'eau. Volume de la solution = 2 *ml*

Il apparaît que la bande d'absorption initialement située à 270 *nm* et correspondant à l'absorption du diméthoxyphényl se déplace vers les grandes longueurs d'onde lors de l'ajout d'eau. De même, la bande à 335 *nm* se déplace à 350 *nm*. Ce déplacement bathochromique traduit une augmentation du transfert de charge dans la molécule. Celui-ci peut s'expliquer par une décooordination du cation Ba^{2+} de la couronne, rendue possible par la présence de molécules d'eau. Une telle décooordination a déjà été mentionnée dans la littérature [74].

En revanche, on n'observe aucune diminution de l'intensité de la bande MLCT à 450 *nm*, ce qui signifie que l'ajout d'eau ne provoque pas de décomplexation des cations Cu^{+} .

1.2 Mise en évidence d'un équilibre entre les états singulet et triplet des complexes **C** et **D**

1.2.1 Mesure des spectres de fluorescence stationnaire à température ambiante

Les spectres de fluorescence stationnaire de **C** et **D** dans l'acétonitrile ont été mesurés après excitation à 350 nm. Les spectres obtenus pour le complexe avec Argent(I) corrigés par rapport à l'absorption sont donnés sur la figure 1.11.

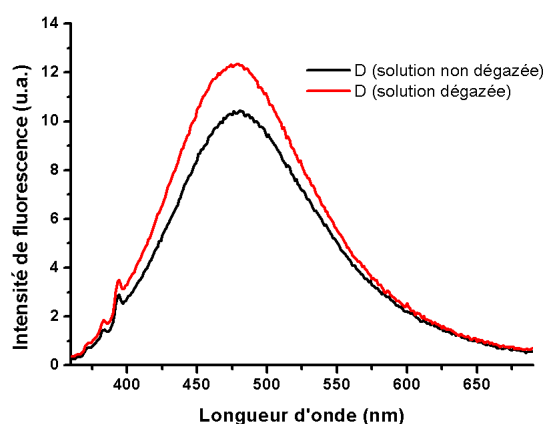


FIG. 1.11 – Spectres de fluorescence stationnaire de la solution de **D** avant et après dégazage, après excitation à 350 nm.

Ce spectre est constitué d'une bande de fluorescence principale située autour de 480 nm. Dans le cas du complexe **C**, la bande de fluorescence se trouve à 590 nm et peut être attribuée à la fluorescence de l'état 1MLCT .

Nous avons ensuite remesuré le spectre d'absorption d'une solution identique de **D** dans les mêmes conditions mais cette fois-ci après dégazage. Celui-ci est également représenté sur la figure 1.11.

Il semble qu'après dégazage de la solution, l'intensité du spectre de fluorescence augmente comparée à celle de la solution en équilibre avec l'air. Il apparaît donc que les états excités triplets interviennent dans les rendements quantiques de fluorescence de nos composés. On peut supposer en effet qu'il existe un équilibre à l'état excité entre les états singulet et triplet de nos complexes. L'existence de ce phénomène est effectivement largement connue dans les complexes de bipyridines ou de phénanthrolines avec les métaux de transition [76]. Les molécules dans l'état singulet sont en grande majorité responsables de la luminescence observée à température ambiante. Cependant, la relaxation de cet état

singulet se fait également en partie vers l'état triplet qui doit avoir une énergie potentielle inférieure. Dans une solution non dégazée, l' O_2 dissout dans la solution raccourcit très fortement la durée de vie des états triplets. En effet, ces derniers relaxent de manière ultra-efficace par transfert d'énergie avec les états triplets de O_2 . Par conséquent, tout équilibre entre les états singulet et triplet est largement restreint du fait de la courte durée de vie des états triplets. En revanche, l'élimination des molécules d' O_2 dans la solution conduit à une prolongation de la durée de vie des états triplets et par conséquent favorise l'équilibre entre les états singulet et triplet (cf Fig. 1.12). L'existence de cet équilibre est responsable de l'augmentation du rendement quantique de fluorescence de la solution désoxygénée comparée à la solution non dégazée.

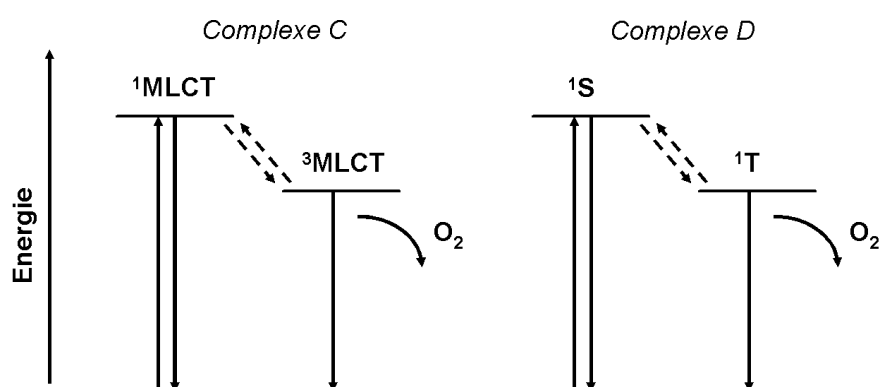


FIG. 1.12 – Diagramme de Jablonski montrant les états excités 1MLCT et 3MLCT du complexe **C** et les états singulet et triplet du complexe **D** ainsi que leur interaction.

1.2.2 Mesure des spectres de fluorescence stationnaire à basse température

Afin de visualiser la luminescence des état triplets, nous avons réalisé des expériences de fluorescence stationnaire d'une solution de **C** et **D** à 77K. Le spectre obtenu pour une solution de **C** dans l'acétonitrile est donné sur la figure 1.13.

On voit clairement l'apparition d'une très forte bande autour de 700 nm. Cette bande peut être attribuée à la luminescence de l'état triplet 3MLCT . Dans le cas du complexe **D**, la bande de luminescence qui apparaît est située à 500 nm.

La visualisation de cette luminescence à une longueur d'onde supérieure mais cependant proche de la longueur d'onde de fluorescence de l'état singulet conforte notre hypothèse d'un équilibre réversible entre les états singulet et triplet.

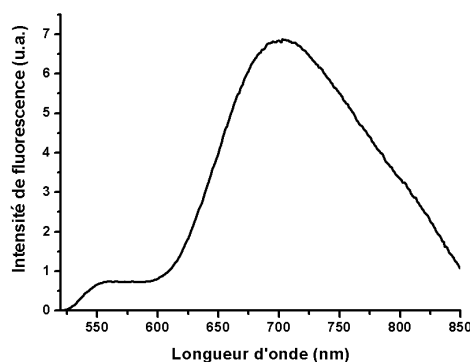


FIG. 1.13 – Spectre de fluorescence stationnaire à 77 K d'une solution de **C** dans l'acétonitrile.

1.3 Fluorescence résolue en temps

1.3.1 Mesure des durées de vie

Les durées de vie des différents composés basés sur **SPhenan** ont été mesurées dans l'acétonitrile à l'angle magique et sont données dans le tableau de la figure 1.14. Seuls les temps de relaxation les plus longs ont été reportés dans ce tableau.

Composé	Durée de vie	Rendement quantique de fluorescence (%)
SPhenan	595 ps	17
A	3.1 ns	13
B	2.2 ns	1.4
C (solution non dégazée)	1.9 ns	0.061
C (solution dégazée)	3.55 ns	0.064
D (solution non dégazée)	3.12 ns	0.38
D (solution dégazée)	7.8 ns	0.44

FIG. 1.14 – Durées de vie dans l'acétonitrile des différents composés à base de **SPhenan** et rendements quantiques de fluorescence.

Il apparaît que les temps de relaxation des molécules **C** et **D** dans une solution

d'acétonitrile dégazée est plus longue par rapport à une solution non dégazée. Cette augmentation de durée de vie lors de la désoxygénation du solvant s'accompagne d'une augmentation du rendement quantique de fluorescence (cf Fig. 1.14). Ces constatations sont en accord avec les observations faites dans la section 1.2.

1.3.2 Discussion sur la durée de vie du complexe C

La constante de temps de fluorescence de **C** atteint plusieurs nanosecondes. Il apparaît que cette durée de vie est beaucoup plus courte que les complexes de phénanthroline avec des métaux de transition "optimisés" que l'on peut trouver dans la littérature et qui ont une durée de vie atteignant plusieurs centaines de nanosecondes [72]. En effet, nos résultats ne sont ici que des résultats préliminaires et il existe de nombreux moyens de prolonger la durée de vie de luminescence de notre composé. Après excitation, le centre métallique change son état d'oxydation de Cu(I) en Cu(II), ce qui tend à lui faire adopter une géométrie de coordination plus plane. Ainsi un cinquième point de coordination est rendu possible sur ce nouvel ion d^9 . Par conséquent, le cuivre peut être attaqué par des espèces nucléophiles telles que les molécules de solvant ou le contre-anion (cf Fig. 1.15). Ce complexe pentacoordonné à l'état excité (exciplexe) relaxe ensuite par des voies non-radiatives. Ainsi, afin de prolonger la durée de vie des complexes de phénanthrolines, il nous faut jouer sur les facteurs susceptibles de limiter la formation de cet exciplexe, à savoir la nature du solvant utilisé, la nature chimique et la taille des substituants situés sur le phénanthroline et le type de contre-ion.

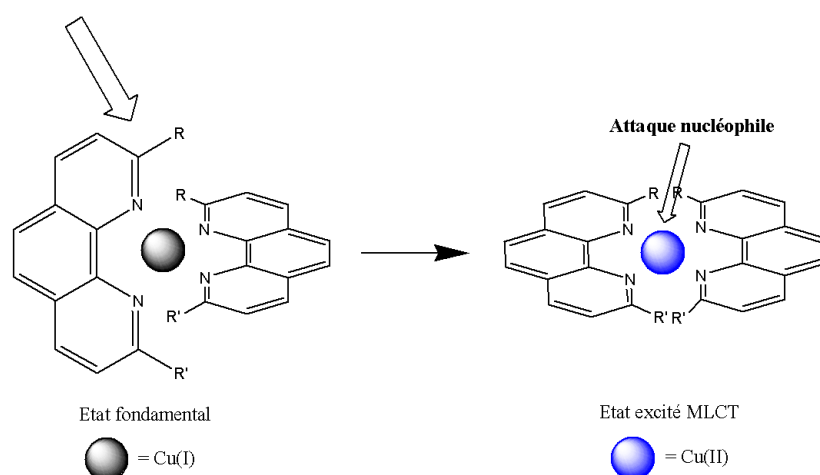


FIG. 1.15 – Schéma représentant l'aplanissement de la géométrie après excitation par la lumière des complexes de Cu(I)-phénanthrolines et l'attaque nucléophile par le solvant ou le contre-anion qui suit.

1.4 Conclusion

Nous avons décrit ici l'assemblage d'un complexe original basé sur des phénanthrolines et Cu(I) ou Argent(I). Ce complexe présente un équilibre réversible entre ses états singulet et triplet. L'intérêt majeur de ces complexes réside dans leurs potentialités de complexation puisqu'ils présentent plusieurs sites de différente nature permettant la fixation de substituants fonctionnels (le phénanthroline et les éther-couronnes). Ceci permet d'envisager une grande accordabilité de leurs propriétés de luminescence couplée à une facilité de préparation.

Chapitre 2

Les complexes avec Fer(II)

Les composés moléculaires contenant des métaux de transition tels que le Fer, le Cobalt, le Manganèse, le Chrome ou bien d'autres encore ont largement été étudiés depuis quelques années. En effet, certains complexes contenant de tels cations présentent des propriétés de transition de spin pouvant être induites par la lumière, un champ magnétique ou encore par la température [77], [78]. Ils présentent ainsi un réel intérêt dans des applications telles que le stockage d'information. L'assemblage de composés supramoléculaires de taille nanométrique photocommutables et photochromiques représente ainsi un vaste champ d'étude dans la recherche scientifique actuelle [79].

Les composés à transition de spin contenant Fer(II) ($3d^6$) font partie des systèmes les plus étudiés à ce jour. En particulier, la recherche menant à la synthèse et l'étude de nouveaux composés à transition de spin photocommutables basés sur Fer(II) présente un intérêt majeur. Il est notamment bien connu que les molécules de bipyridine ont la propriété de complexer les ions Fe(II) avec la formation d'un complexe *Fer(II) – tris(bipyridine)* $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$.

Dans la continuité de cette étude de complexes photocommutables basés sur les bipyridines, nous nous sommes intéressés à un complexe de bipyridines substitués. Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats préliminaires que nous avons obtenus concernant les propriétés de transition de spin d'un nouveau complexe de Fer(II) lié à deux bipyridines substitués. Puis, nous mettrons en évidence la formation d'un système supramoléculaire de taille nanométrique lors de l'ajout d'ions Ba^{2+} .

2.1 Les complexes basés sur un ion Fe(II) lié à deux bipyridines substitués

2.1.1 Le bloc moléculaire de base : la molécule de bipyridine substituée

Notre étude est basée sur la molécule d'éthylène styrylbipyridine sur laquelle a été greffé un éther-couronne. Par la suite, nous désignerons cette molécule par **SbiP**. Celle-ci est représentée sur la figure 2.1.

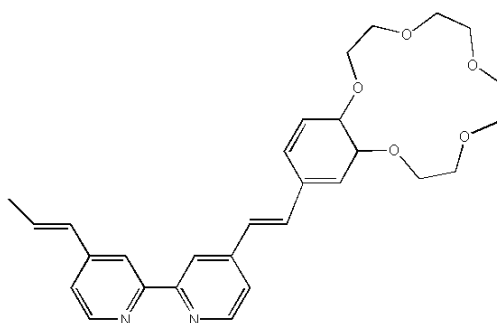


FIG. 2.1 – Formule de **SbiP**.

2.1.2 Complexation de **SbiP** avec Fe(II)

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction de complexation de **SbiP** avec Fe(II) . Pour cela, nous avons fait un titrage photométrique d'une solution de 3 *ml* de **SbiP** dans l'acétonitrile de concentration initiale $c = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. La variation du spectre d'absorption lors de l'ajout d'ions Fe^{2+} est représentée sur la figure 2.2. Les spectres ont été mesurés après chaque ajout de 6 *nmol* de Fe^{2+} .

La molécule de **SbiP** présente une bande d'absorption principale située à 335 *nm* correspondant au transfert de charge entre le diméthoxyphényl et le bipyridine. Lors de l'ajout de cations Fe^{2+} , la bande d'absorption se déplace à 375 *nm*. Ceci montre que les ions Fe^{2+} se fixent sur les atomes d'azote des bipyridines. En effet, un tel type de complexation sur l'accepteur de charge augmente sa force acceptrice, ce qui accroît le transfert de charge. Ceci entraîne un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueur d'onde. De plus, on observe l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 550 *nm* correspondant au transfert de charge métal-ligand (MLCT).

La courbe représentant la variation de l'absorbance à 550 *nm* en fonction du rapport molaire du cation sur le ligand seul est donnée sur la figure 2.3.

Il semble qu'il se forme un complexe de trois molécules de **SbiP** pour un ion Fe^{2+} . En effet, les ions Fe^{2+} présentent six sites de coordination. On obtient donc une stœchiométrie

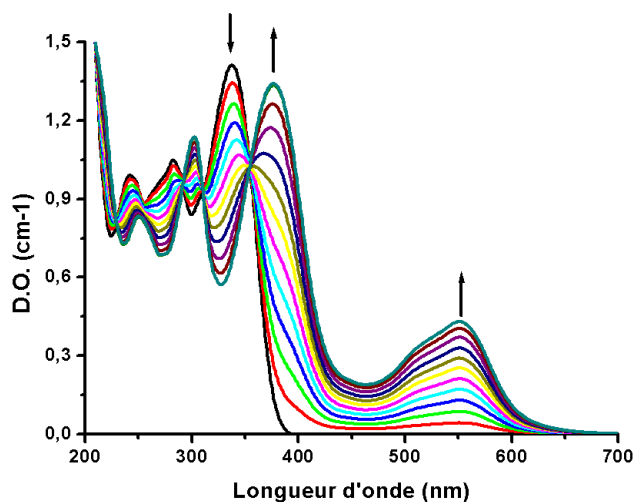
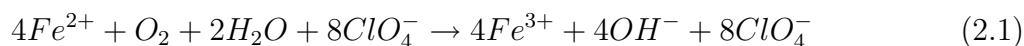


FIG. 2.2 – Variation du spectre d'absorption de **SbiP** dans l'acétonitrile lors de l'addition de perchlorate de Fer(II). La concentration initiale de **SbiP** est de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et les spectres sont mesurés après chaque ajout de 6 nmol de cations. Volume de la solution = 3 ml .

de 3 ligands pour 1 cation, comme décrit dans la littérature [80]. Le complexe formé est représenté sur la figure 2.4.

Cependant, il apparaît sur la courbe de titrage de **SbiP** par Fe^{2+} que la quantité de Fer ajoutée pour avoir complexation est légèrement supérieure à la quantité nécessaire pour avoir la stœchiométrie 3 ligands pour 1 cation. Cette différence peut provenir d'une erreur de concentration de la solution contenant le Fer. En effet, il semblerait que le sel de perchlorate de Fer(II) que nous avons utilisé soit hydraté. Ainsi, en solution et en présence d'oxygène moléculaire, le Fer(II) peut se transformer en Fer(III) selon la réaction suivante :



La présence de Fe^{3+} en solution peut ainsi altérer la courbe de titrage par son absence de complexation avec la molécule de **SbiP** ou bien par des changements spectraux différents lors de la complexation.

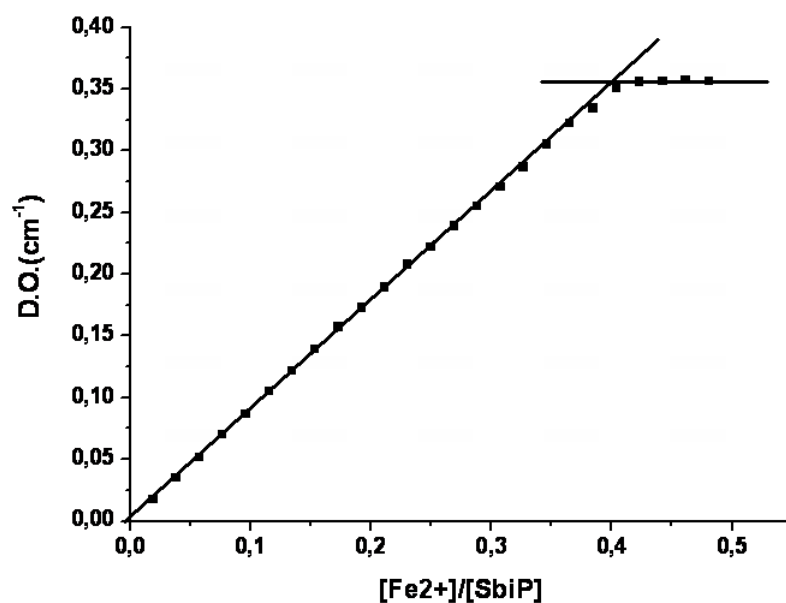


FIG. 2.3 – Variation de l'absorbance en fonction du rapport de concentration de Fe^{2+} sur la concentration de **SbiP**.

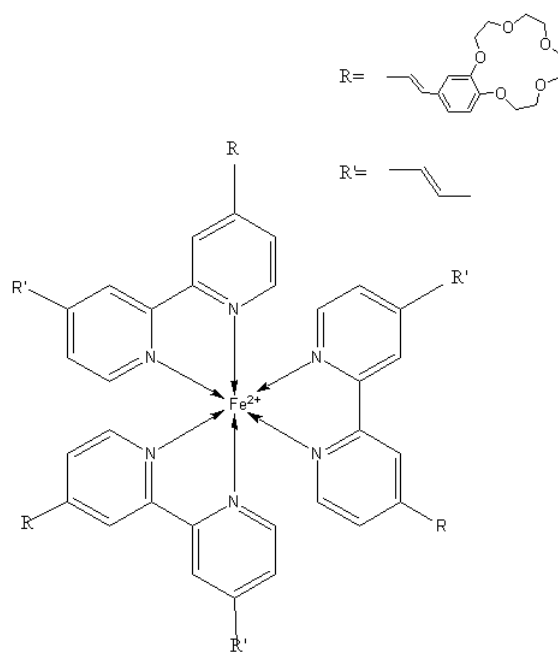


FIG. 2.4 – Structure du complexe de $3SbiP : 1Fe^{2+}$.

2.2 Mise en évidence des propriétés de transition de spin

2.2.1 Théorie sur la transition de spin

A l'état d'ion libre, l'élément Fer(II) présente cinq orbitales d dégénérées. En environnement octaédrique, la dégénérescence est levée pour former deux niveaux : trois orbitales d appartiennent au niveau t_{2g} , de plus basse énergie et deux orbitales qui définissent le niveau e_g (cf Fig. 2.5).

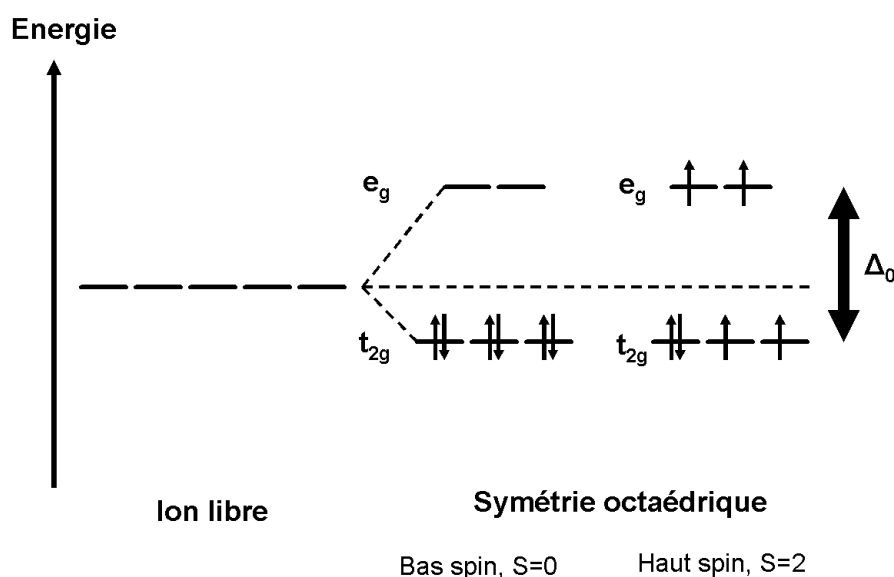


FIG. 2.5 – Représentation des deux configurations de spin de l'ion Fer(II), bas spin et haut spin.

L'écart énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g est noté Δ_0 , paramètre directement lié à la force du champ de ligand.

Dans le cas de ligands exerçant une faible influence sur les orbitales du métal, l'écart Δ_0 est plus faible que l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d . Les électrons sont alors répartis sur les orbitales d suivant la règle de Hund : il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant S est égal à 2. C'est l'état **haut-spin** (HS).

Lorsque les ligands influencent fortement les orbitales du métal, la règle de Hund n'est plus respectée. La répulsion électronique totale des électrons est inférieure à l'énergie Δ_0 et les six électrons occupent les trois orbitales de plus basse énergie t_{2g} . Les électrons sont alors appariés et la résultante de spin électronique S est nulle. C'est l'état **bas-spin** (BS).

Le passage de l'état BS vers l'état HS s'accompagne d'une augmentation du volume de la sphère de coordination octaédrique, comme le montre la figure 2.6. La transition BS vers HS peut en effet être vue comme une distortion de la structure octaédrique régulière.

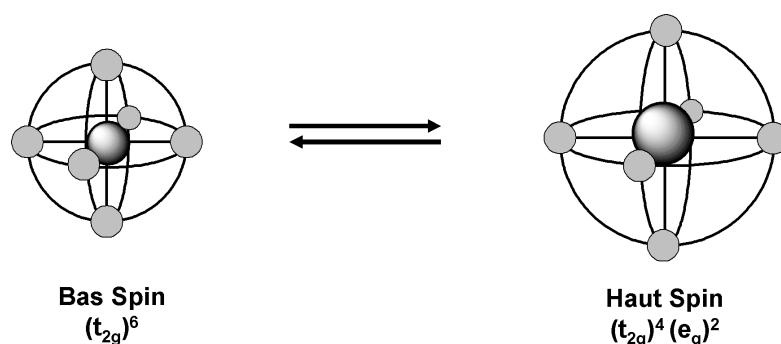


FIG. 2.6 – Schéma illustrant l'augmentation du volume de la sphère de coordination du métal de transition lors du passage de l'état BS à l'état HS.

Les complexes $Fer(II) - tris(bipyridine)$ sont des composés moléculaires qui à leur état fondamental, sont dans la configuration BS. Cependant, une modification photoinduite de l'état de spin est possible. En effet, une excitation lumineuse de l'état 1MLCT transforme l'état BS (1A_1) en un état métastable HS (5T_2) (cf. Fig. 2.7). Ce phénomène est connu sous le nom d'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping).

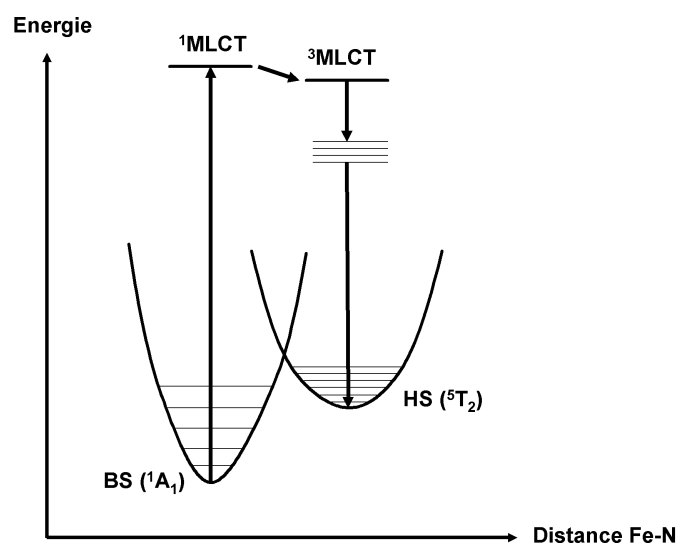


FIG. 2.7 – Diagramme de Jablonski simplifié pour le complexe $Fer(II) - tris(bipyridine)$

Le mécanisme de transition de spin fait intervenir un passage intersystème de 1MLCT vers 3MLCT . Puis cet état triplet relaxe de manière non radiative vers l'état de HS en passant par des états électroniques excités intermédiaires.

2.2.2 Fluorescence résolue en temps

Nous avons réalisé des expériences de fluorescence résolue en temps de nos composés $2SbiP : 1Fe^{2+}$. La résolution temporelle de notre appareillage ne nous a pas permis de résoudre la durée de vie de nos composés. Il semble donc que la durée de vie des états excités 1MLCT soit extrêmement courte. Ce même phénomène a déjà été observé dans les complexes de $Fer(II) - tris(bipyridine)$ avec une durée de vie d'à peine quelques dizaines de femtosecondes. Dans cette étude, la fluorescence a été observée à 600 nm [80].

2.2.3 Mesures d'absorption transitoire

Des expériences de mesure de l'absorption transitoire des complexes $2SbiP : 1Fe^{2+}$ ont été réalisées dans l'acétonitrile. Nous avons réalisé deux séries de mesures. La première correspond à une longueur d'onde d'excitation de 450 nm , la seconde à une longueur d'onde d'excitation de 550 nm . Ceci nous permet de nous affranchir du signal parasite dû à la diffusion de la lumière de pompe par l'échantillon. Le signal obtenu en fonction de la longueur d'onde et du retard (carte P-S) est donné sur la figure 2.8.

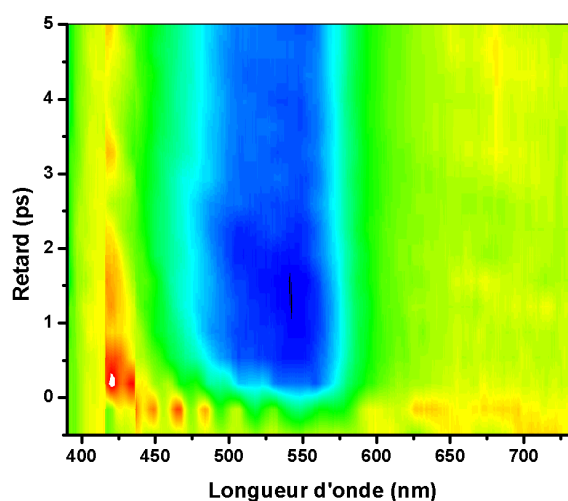


FIG. 2.8 – Carte P-S obtenue lors de l'expérience de mesure de l'absorption transitoire des complexes $2SbiP : 1Fe^{2+}$ dans l'acétonitrile.

Cette carte montre la présence d'une bande d'absorption située autour de 420 nm ainsi qu'une bande de gain à 550 nm environ. Le spectre d'absorption transitoire mesuré pour un retard fixe de 1 ps est représenté sur la figure 2.9, en même temps que le spectre d'absorption stationnaire de l'état fondamental inversé.

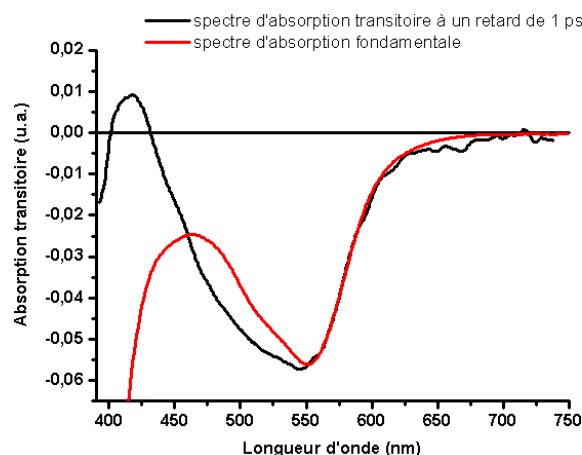


FIG. 2.9 – Spectre d’absorption transitoire de $2SbiP : 1Fe^{2+}$ dans l’acétonitrile mesuré pour un retard de 1 ps et spectre d’absorption fondamentale inversé.

La comparaison entre les spectres d’absorption transitoire et d’absorption de l’état fondamental montre que la bande de gain à 550 nm est due au “bleaching”, c’est-à-dire à la dépopulation de l’état fondamental MLCT. La cinétique de cette bande de gain à 550 nm est tracée sur la figure 2.10.

La cinétique montre un temps de relaxation d’environ 650 ps, ce qui signifie que l’état fondamental se repeuple avec une constante de temps de 650 ps. Ceci est tout à fait en accord avec les constantes de temps que l’on peut trouver dans la littérature concernant les complexes $Fer(II) - tris(bipyridine)$ [80]. En effet, il a été mesuré que l’état HS de ces composés relaxe vers l’état BS en 655 ps. Par analogie avec ces complexes, nous pouvons en déduire que la constante de temps de 650 ps que nous avons mesurée correspond au passage de l’état 5T_2 vers l’état 1A_1 .

On remarque qu’il n’y a pas de bande de gain autour de 600 nm correspondant à la fluorescence observée dans [80]. Cette absence d’émission stimulée laisse supposer que l’état 1MLCT , qui est le seul état émissif, a une durée de vie extrêmement courte, inférieure à la limite de résolution de notre expérience. Ceci expliquerait pourquoi aucune fluorescence n’a pu être détectée avec notre caméra à balayage de fente. Une fois encore, cette constatation est en accord avec les données de la littérature où l’on peut voir que l’état 1MLCT des composés de $Fer(II) - tris(bipyridine)$ relaxe avec une constante de temps inférieure à 20 fs.

La cinétique de la bande d’absorption à 420 nm est représentée sur la figure 2.11.

Cette cinétique montre un temps de décroissance de l’ordre de 1.1 ps. Une bande d’absorption de longueur d’onde quasiment similaire a déjà été mesurée dans les complexes $Fer(II) - tris(bipyridine)$ et a été attribuée à l’absorption de la bande 3MLCT [80]. La

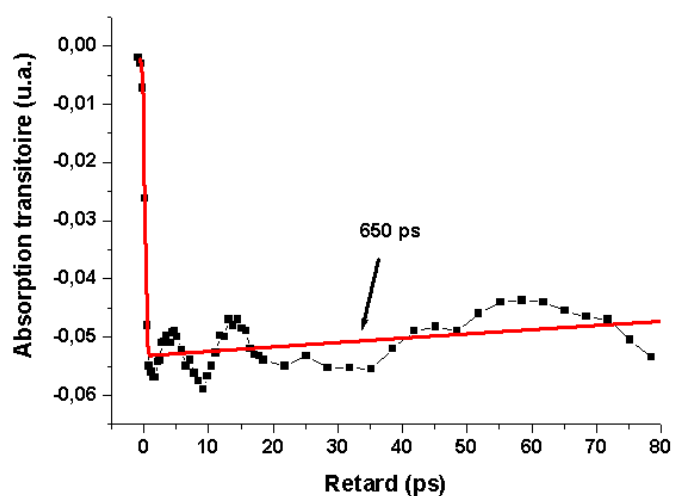


FIG. 2.10 – Cinétique de l'absorption transitoire de $2SbiP : 1Fe^{2+}$ dans l'acétonitrile à 550 nm .

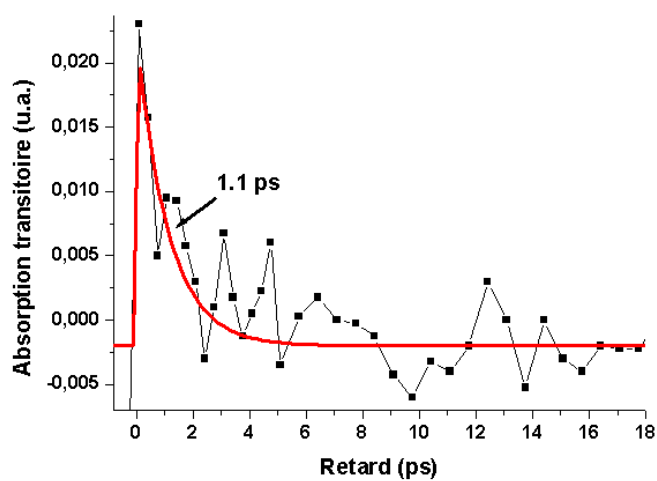


FIG. 2.11 – Cinétique de l'absorption transitoire de $2SbiP : 1Fe^{2+}$ dans l'acétonitrile à 420 nm .

dynamique réactionnelle établie à partir de nos mesures est représentée sur la figure 2.12. L'irradiation lumineuse autour de 550 nm provoque une transition électronique de l'état fondamental BS vers l'état excité 1MLCT . L'état singulet 1MLCT relaxe vers l'état triplet 3MLCT avec une constante de temps que nous n'avons pas pu mesurer. Cependant des expériences de mesure de fluorescence résolue en temps effectuées sur des composés similaires ([80]) nous permettent d'estimer la constante de temps du passage intersystème de 1MLCT vers 3MLCT à environ 20 fs . L'état 3MLCT relaxe ensuite vers des états électroniques excités inférieurs avec une constante de temps de 1.1 ps . Ces états excités intermédiaires relaxent ensuite vers l'état HS. Enfin, le passage de l'état HS vers l'état BS se fait par franchissement de la barrière énergétique séparant ces deux états par agitation thermique ou par effet tunnel, avec une constante de temps de 650 ps .

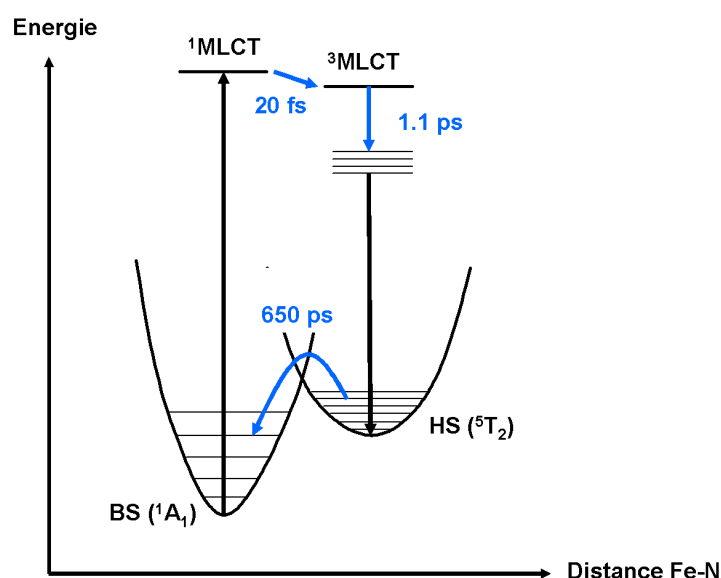


FIG. 2.12 – Diagramme de Jablonski simplifié pour le complexe $2SbiP : 1Fe^{2+}$ indiquant les temps de relaxation entre les différents états.

2.3 Complexation de $2SbiP : 1Fe^{2+}$ avec Ba^{2+}

Après avoir obtenu des résultats préliminaires nous laissant soupçonner des propriétés de transition de spin photocommutables dans nos complexes de $2SbiP : 1Fe^{2+}$, nous nous sommes intéressés de plus près aux propriétés de complexation spécifiques que présente notre composé du fait de son éther-couronne. En effet, nous avons déjà vu dans la partie IV qu'un ion Ba^{2+} est capable de complexer deux éther-couronnes à la fois. Nous avons donc cherché à mettre en évidence le phénomène de complexation de $2SbiP : 1Fe^{2+}$ avec Ba^{2+} , tout en cherchant des conditions permettant d'assembler des systèmes de taille

nanométrique. Nous avons ensuite tenté de déterminer la taille des complexes formés à l'aide de la microscopie à force atomique.

2.3.1 Assemblage de composés supramoléculaires basés sur Fer(II)

Nous avons poursuivi notre travail par l'étude de la réaction de complexation du composé **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ avec les ions Ba^{2+} .

La variation du spectre d'absorption de **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ lors de l'ajout de Ba^{2+} dans une solution de 3 ml d'acétonitrile est représentée sur la figure 2.13. La concentration initiale de **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ est de $c = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Les ajouts correspondent à 10 μl de Ba^{2+} à $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

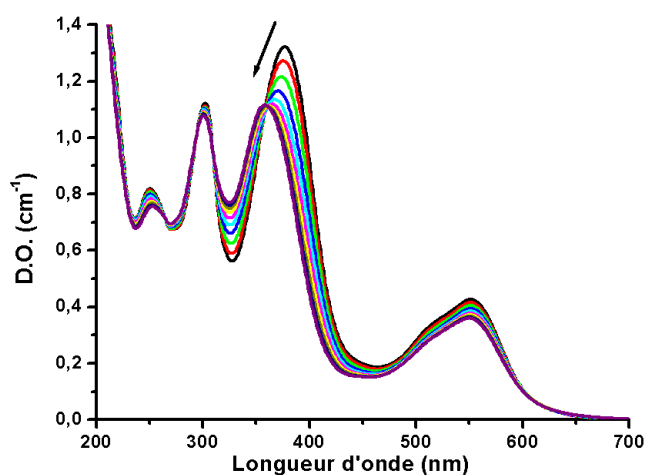


FIG. 2.13 – Variation du spectre d'absorption de **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ lors de l'addition de perchlorate de baryum dans l'acétonitrile. La concentration initiale de **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ est de $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, le volume de la solution est de 3 ml et les spectres sont mesurés après chaque ajout de 20 nmol de cations.

La figure 2.13 montre que la bande correspondant au transfert de charge ligand-métal située initialement à 375 nm se déplace à 360 nm lors de l'ajout d'ions Ba^{2+} . Il semble donc que les cations se fixent au coeur de la couronne, ce qui diminue le transfert de charge et déplace la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Nous avons ainsi tracé la variation de l'absorption à 390 nm en fonction du rapport des concentrations de Ba^{2+} sur **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ (cf figure 2.14).

Il apparaît que le complexe formé correspond à la stoechiométrie un Ba^{2+} pour un complexe **2SbiP** : $1Fe^{2+}$, ce qui a été confirmé sur le programme SPECFIT. La constante

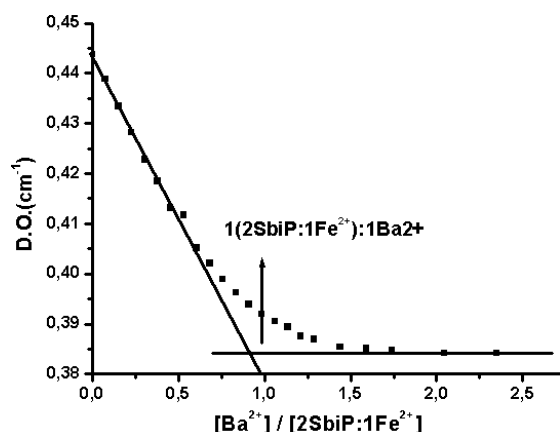


FIG. 2.14 – Variation de l'absorbance à 390 nm en fonction du rapport de concentration de Ba^{2+} sur la concentration de $2SbiP : 1Fe^{2+}$.

d'association a été déterminée comme étant égale à $\log K = 6,66 \pm 0.30$ dans l'acétonitrile et $\log K = 6,98 \pm 0.21$ dans le dichlorométhane.

2.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Malgré une stœchiométrie de complexe maintenant parfaitement connue, la structure géométrique de notre composé n'est elle pas encore déterminée. En effet, la taille importante de Ba^{2+} et les études réalisées précédemment nous laissent supposer que ce cation complexe deux couronnes à la fois. Reste à présent à savoir si les deux éther-couronnes appartiennent au même complexe $2SbiP : 1Fe^{2+}$ ou à deux complexes différents. Dans ce cas, il semblerait que la stœchiométrie ne soit pas un ligand pour un Ba^{2+} , mais deux ligands pour deux cations ou trois ligands pour trois cations et ainsi de suite... La diffusion de la lumière par la solution contenant les composés $2SbiP : 1Fe^{2+}$ après complexation avec Ba^{2+} nous laisse supposer la formation d'un complexe de grande taille. Afin de déterminer cette taille, nous avons étudié les complexes de $2SbiP : 1Fe^{2+} : 1Ba^{2+}$ formés dans le dichlorométhane à l'aide d'un microscopie à force atomique.

2.3.3 Visualisation des complexes $2SbiP : 1Fe^{2+} : 1Ba^{2+}$

Les échantillons ont été étudiés en mode Tapping et à l'air. Un échantillon témoin contenant uniquement le solvant, à savoir le dichlorométhane, a été préalablement analysé. On remarque la présence de deux phases, probablement à cause d'une mauvaise évaporation du solvant (cf figure 2.15). Cependant, il apparaît que dans chaque phase, les différentes zones de la surface sont planes et homogènes.

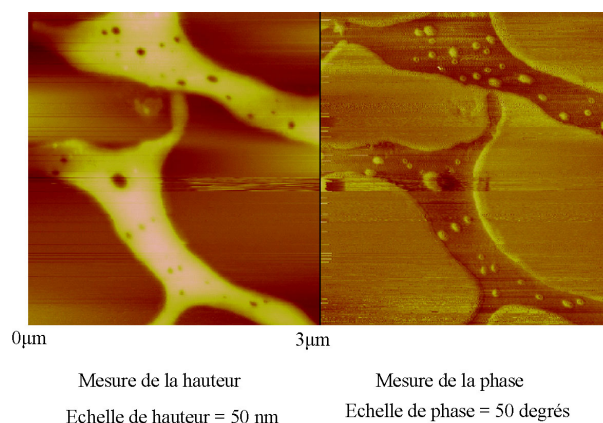


FIG. 2.15 – Image de l'échantillon témoin contenant uniquement du dichlorométhane obtenue par AFM.

Puis nous sommes passés à l'étude des complexes de $2\text{SbiP} : 1\text{Fe}^{2+} : 1\text{Ba}^{2+}$ formés dans le dichlorométhane. L'image obtenue par AFM est donnée sur la figure 2.16.

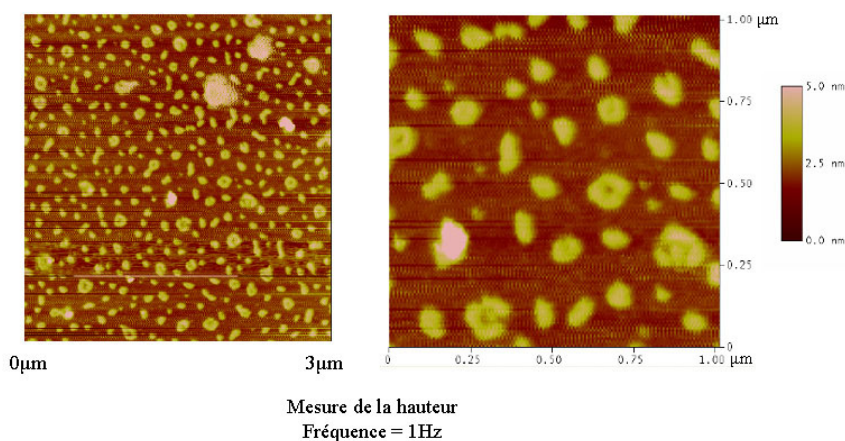


FIG. 2.16 – Image des complexes $2\text{SbiP} : 1\text{Fe}^{2+} : 1\text{Ba}^{2+}$ obtenue par AFM à deux différentes échelles.

Il apparaît clairement que les complexes forment des agrégats de taille régulière, d'environ 2 nm de hauteur, avec une forme de disque voire de tore (cf Fig. 2.17).

Une analyse des images obtenues par AFM nous a permis de trouver la distribution de la taille des agrégats, plus précisément de leur surface. Celle-ci est représentée sur le graphique de la figure 2.18.

La figure 2.18 nous montre que la surface des agrégats a une valeur moyenne d'environ 1800 nm^2 .

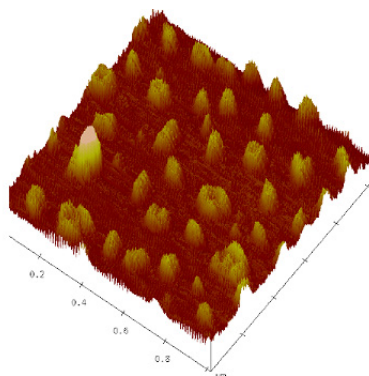


FIG. 2.17 – Image des complexes $2\text{SbiP} : 1\text{Fe}^{2+} : 1\text{Ba}^{2+}$ obtenue par AFM avec une vue de côté.

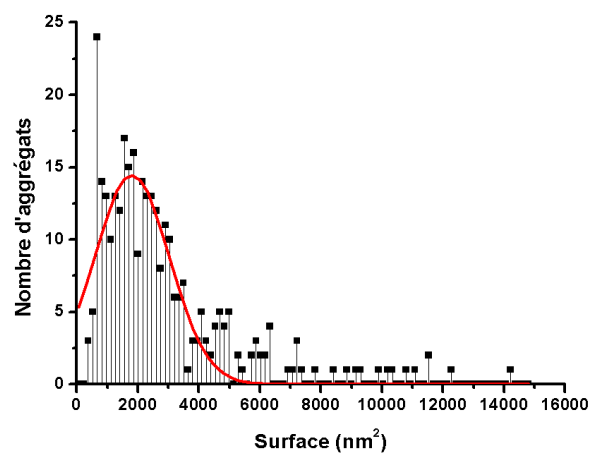


FIG. 2.18 – Distribution de la surface des complexes $2\text{SbiP} : 1\text{Fe}^{2+} : 1\text{Ba}^{2+}$ obtenue à partir des images d' AFM.

Sachant que la taille approximative des complexes **2SbiP** : $1Fe^{2+}$ a pu être estimée grâce au logiciel de simulation MOPAC à environ 6 nm^2 , il semble donc que les agrégats soient constitués de plusieurs centaines de complexes **2SbiP** : $1Fe^{2+}$.

2.4 Conclusion

Nous avons donc réussi à construire des complexes formés de deux bipyridines substitués contenant un éther-couronne complexés à un ion Fe^{2+} . Ces complexes à métaux de transition présentent un intérêt certain pour leurs propriétés de transition de spin. Mais elles sont aussi remarquables par leurs propriétés à former des complexes beaucoup plus gros lors de l'addition de Ba^{2+} . L'addition de ces gros cations va complexer deux molécules voisines au niveau de leur couronne, menant ainsi à la formation d'agrégats quasi bi-dimensionnels de grande taille, la hauteur étant d'environ 2 nm et le diamètre en moyenne 50 nm , ce qui représente plusieurs centaines de molécules agrégées. .

Septième partie

Conclusion générale

LE travail décrit dans cette thèse réside dans l'étude de dérivés de styrylpyridines qui sont des composés à transfert de charge. Nous avons réalisé des études à l'aide de dispositifs de spectroscopie d'absorption et de fluorescence stationnaires. Afin de faire une étude dynamique de nos systèmes, nous avons également utilisé des dispositifs de mesure de fluorescence résolue en temps telle que la caméra à balayage de fente. Cependant, les dynamiques étudiées se déroulant parfois sur des échelles de temps très courtes, nous avons également eu recours à une technique de mesure d'absorption transitoire, qui en plus de sa meilleure résolution temporelle atteignant quelques centaines de femtosecondes, nous donne des informations complémentaires sur le comportement des différents états excités.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés photophysiques de dérivés de **SP** méthylés avec différents substituants donneurs. Tandis que la molécule de **SP** est largement connue pour son processus de relaxation simple passant principalement par l'isomérisation, les expériences de fluorescence résolues en temps ont montré que la substitution de deux groupements diméthoxy sur le phényle induit un comportement photophysique plus complexe avec la présence de deux temps de relaxation pour la molécule **met-DMOSP**. Nous avons prouvé qu'il existe un équilibre à l'état fondamental entre les deux conformations *syn* et *anti*. L'établissement d'un équilibre différent à l'état excité comparé à l'état fondamental est responsable du premier temps de relaxation. La deuxième constante de temps dans la relaxation de fluorescence correspond à la dépopulation de l'état excité par les voies non-radiatives. Nous avons montré que la voie principale de relaxation non-radiative dans les solvants à polarité moyenne est associée à l'isomérisation. En revanche, la relaxation non-radiative dans les solvants très polaires est importante dans la configuration correspondant au donneur de charge tourné à 90 degrés (effet "loose-bolt").

Quant à la molécule de **met-DMATPE**, elle a montré des propriétés tout à fait remarquables avec des durées de vie extrêmement courtes, atteignant 5.5 ps dans l'acétonitrile. Nos études ont prouvé l'implication de mouvements de rotation du groupement moléculaire méthylpyridinium dans les processus de relaxation avec une barrière énergétique quasi-nulle vers les états à relaxation non radiative et une augmentation de la constante de vitesse avec la polarité du solvant. Nous avons également mis en évidence l'intervention de la CIS comme voie de relaxation, le passage vers les états triplets se faisant en s'éloignant de l'état excité plan.

Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur les propriétés de fonctionnalisation des dérivés de styrylpyridine. Pour cela, nous avons étudié les propriétés de complexation de **couronneSP**, une molécule de styrylpyridine sur laquelle a été substitué un éther-couronne. Nos études nous ont permis de mettre en évidence la présence de deux centres de complexation dans cette molécule : un au centre de la couronne, l'autre sur l'azote de la pyridine. Nous avons montré une sélectivité différente de ces deux centres vis-à-vis des cations métalliques ainsi que des stœchiométries variables. Ces dernières

ont pu être confirmées par une analyse des temps de réorientation des complexes formés.

Après avoir étudié les divers composés constituant des “briques” élémentaires, nous nous sommes intéressés à des systèmes plus élaborés et à leurs éventuelles applications avec l’étude de systèmes pour la collecte et le transfert d’énergie. Nous avons tout d’abord créé une asymétrie dans des systèmes bichromophoriques faits de deux styrylpyridines contenant un éther-couronne et reliés par un groupement covalent. Pour ce faire, nous avons étudié la réaction de complexation d’un tel système avec les ions Mg^{2+} , ce qui nous a permis de montrer la formation d’un complexe avec une seule couronne occupée. Nous avons ensuite pu mettre en évidence l’existence d’un transfert d’énergie intramoléculaire ultra-rapide (180 fs à 6 ps) et ultra-efficace atteignant 99.7%. Celui-ci se fait de la partie complexée vers la partie non-complexée par interaction coulombienne.

Une autre application possible que nous avons envisagée réside dans la construction de complexes à métaux de transition pour le stockage d’énergie ou le stockage d’information. Nous avons tout d’abord étudié la formation d’un système supramoléculaire à partir d’un complexe sandwich composé de deux molécules **SPhenan** reliées par un ion Ba^{2+} . Nous avons mis en évidence les propriétés de ce complexe à se cycliser sous irradiation lumineuse. Nos études ont ensuite révélé la présence d’un équilibre entre les états excités singulet et triplet dans ces composés complexés avec Cuivre(I) ou Argent(I). L’existence de cet équilibre réversible prolonge la durée de vie de luminescence de nos complexes. Dans un second temps, nous avons étudié la formation de complexes liant deux bipyridines substitués contenant un éther-couronne à un ion Fe^{2+} . Un tel complexe présente des propriétés de transition de spin $BS \rightarrow HS$. Nous avons ensuite mis en évidence le fait que l’ajout d’ions Ba^{2+} provoque une complexation linéaire de nos composés et la formation de complexes à métaux de transition de taille nanométrique.

Cette étude des complexes à métaux de transition peut ouvrir des perspectives intéressantes dans le domaine du stockage d’énergie, dans les systèmes artificiels de conversion de l’énergie solaire, dans la spintronique, le stockage d’information ou encore comme interrupteurs moléculaires. Cependant, les études de tels systèmes nécessitent d’aller plus loin dans leur compréhension et leur optimisation. Pour cela, un certain nombre d’expériences complémentaires devront être réalisées.

Concernant les complexes avec Cu(I), il serait intéressant de prolonger la durée de vie de luminescence, conférant ainsi à nos composés des propriétés de “réservoir d’énergie”. Pour cela, deux aspects pourront être traités.

Dans un premier temps, pour exalter les propriétés de luminescence des complexes à base de Cuivre(I), il faut empêcher toute attaque nucléophile. Pour cela, il serait intéressant :

- de répéter l’étude de nos composés à métaux de transition dans un solvant autre que l’acétonitrile qui soit un faible donneur. Le dichlorométhane semble être un très bon candidat.

- de modifier le contre-anion utilisé. En effet, le perchlorate ClO_4^- est un fort donneur. Des contre-anions tels que le tétrafluoroborate BF_4^- ou le hexafluorophosphate PF_6^- qui sont de faibles donneurs conviendraient d'avantage.
- de modifier les substituants du phénanthroline. Il serait intéressant de remplacer le groupement méthyl par un substituant plus encombrant tel qu'un phényle ou bien une longue chaîne alkyl.

Dans un second temps, il serait intéressant d'envisager d'ajouter un groupement moléculaire à notre molécule cyclisée via la complexation de l'éther-couronne. Un choix judicieux nous amènerait à sélectionner une molécule présentant :

- un groupement moléculaire capable d'être complexé par l'éther-couronne
- un niveau énergétique de ses états triplets excités très proche de l'état triplet 3MLCT de notre composé.

Ce dernier point permettrait l'établissement d'un équilibre réversible entre ces deux états. Ainsi la combinaison du processus de CIS réversible et de transfert d'énergie triplet-triplet constituerait une stratégie très efficace pour prolonger de manière significative la durée de vie de luminescence des complexes de Cu(I).

Un choix envisageable pourrait consister à sélectionner une molécule présentant un groupement moléculaire variable (quinoline, anthracène, pyrène...) relié à un ammonium NH_3^+ par une chaîne alkyl. Cette méthode devrait s'accompagner d'une modification de notre éther-couronne à cinq oxygènes par une couronne un peu plus grande à six oxygènes, connue pour ses propriétés de complexation des amines [81] (cf Fig. 2.19).

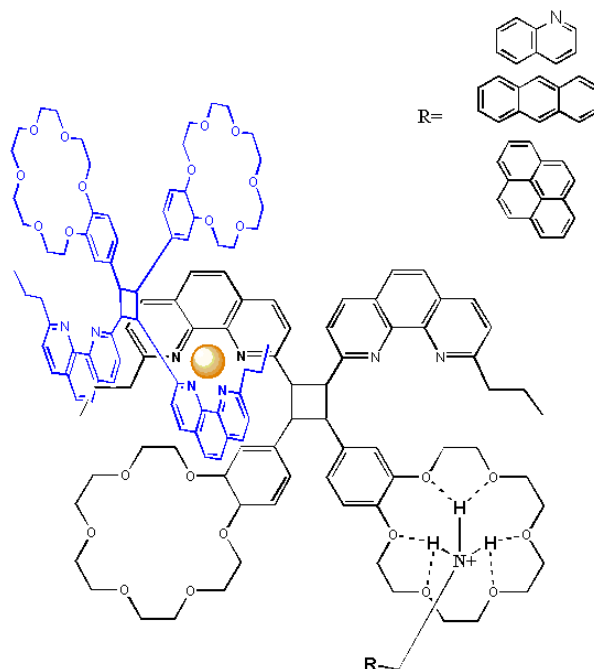


FIG. 2.19 – Type de complexe envisagé pour les études à venir.

Quant aux complexes de Fe(II) , nos résultats préliminaires semblent montrer une dynamique quasi-similaire à celle des $\text{Fer(II)} - \text{tris(bipyridine)}$ déjà connue.

Dans un premier temps, nous pourrions étudier les propriétés de transition de spin de nos nanoparticules, ainsi que leurs propriétés collectives. Afin d'obtenir des nanoparticules de taille la plus homogène possible, ce qui permettrait d'obtenir une hystérèse la plus abrupte possible, il serait également intéressant d'optimiser les conditions d'assemblage de nos composés. Il conviendrait ainsi de tester différentes conditions de température, différents solvants, différentes concentrations de Ba^{2+} ...

Ensuite, nous pourrions envisager l'étude d'un dérivé très proche de **2SbiP** : 1Fe^{2+} dans lequel **SbiP** est remplacé par une molécule contenant deux éther-couronnes que nous nommerons **2SbiP**, comme représentée sur la figure 2.20.

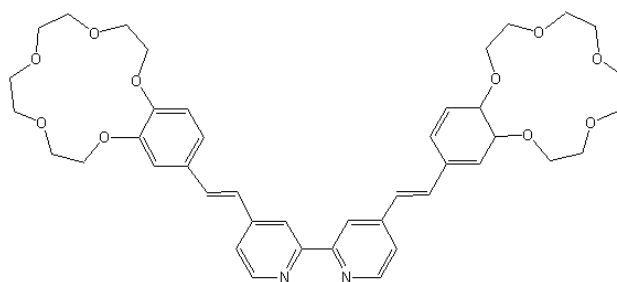


FIG. 2.20 – Formule de **2SbiP**.

La complexation d'une telle molécule avec un ion Fe(II) laisse envisager la possibilité de la formation d'un complexe $2(\mathbf{2SbiP}) : 1\text{Fe}^{2+}$ qui contiendrait ainsi quatre éther-couronnes libres. Celles-ci représentent autant de possibilités de complexation de notre composé avec une molécule d'intérêt.

Il serait par la suite intéressant d'étudier l'hystérèse de transition de spin dans ces complexes et de tenter de modifier ses caractéristiques par complexation. L'idée serait de pouvoir "accorder" la largeur de l'hystérèse ainsi que la température de transition de spin.

Bibliographie

- [1] J. P. Larkindale. *Spectroscopic and theoretical studies of charge-transfer complexes*. Montreal, 1971.
- [2] Foster R. *Organic charge-transfer complexes*. London ; New York : Academic Press, 1969.
- [3] K. Jain, J. I. Crowley, G. H. Hewig, Y. Y. Cheng, and R. J. Twieg. Optically non-linear organic materials. *Optics and Laser Technology*, 13 :297–301, 1981.
- [4] David J. Williams. *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*. Broché, 1981.
- [5] D. M. Roundhill and John P. Fackler. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*. Springer, 1999.
- [6] S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, and I. K. Gopalakrishnan. Molecular ferromagnets, a review. *Materials Science and Engineering : C*, 3 :175–179, 1995.
- [7] Tsutomu Ishi-i, Koh ichi Murakami, Yusuke Imai, and Shuntaro Mataka. Self-assembled fluorescent hexaazatriphenylenes that act as a light-harvesting antenna. *Journal of Organic Chemistry*, 71 :5752–5760, 2006.
- [8] J. L. R. Williams, S. K. Webster, and J. A. Van Allan. cis and trans isomers of 2-styrylpyridine. *J. Org. Chem.*, 26 :4893–4895, 1961.
- [9] Giancarlo Marconi, Giampiero Bartocci, Ugo Mazzucato, A. Spalletti, Francesco Abbate, Leonardo Angeloni, and Emilio Castellucci. Role of internal conversion on the excited state properties of trans styrylpyridines. *Chemical Physics*, 196 :383–393, 1995.
- [10] D. G. Whitten and M. T. McCall. Radiationless processes in the photochemistry of stilbazoles and 1,2-bispyridylethylenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 91 :5097–5103, 1969.
- [11] G. Bartocci, U. Mazzucato, F. Masetti, and G. Galiazzo. Excited state reactivity of aza aromatics. 9. fluorescence and photoisomerization of planar and hindered styrylpyridines. *J. Phys. Chem.*, 84 :847–851, 1980.
- [12] Sang Chul Shim, Maeng Sup Kim, Ki Taek Lee, Bong Mo Jeong, and Bok Hee Lee. Photochemistry of aza-1,2-diarylethylenes. *J. Photochem Photobiol. A : Chem.*, 65 :121–131, 1992.
- [13] Sanyo Hamai and Fumio Hirayama. Actinometric determination of absolute fluorescence quantum yields. *J. Phys. Chem.*, 87 :83–89, 1983.

-
- [14] E. Fischer. The calculation of photostationary states in systems a-b when only a is known. *J. Phys. Chem.*, 61 :3704–3706, 1967.
- [15] Eberly J.H., Maine P., Strickland D., and Mourou G. Thigh-intensity laser pulses extend the realm of optical physics. *Laser focus*, 23 :84–90, 1987.
- [16] S.R. Mujumdar, R.B. Mujumbar, C.M. Grant, and A.S. Waggoner. Cyanine-labeling reagents : Sulfobenzindocyanine succinimidyl esters. *Bioconjugate Chem.*, 7 :356–362, 1996.
- [17] Maddalena Pizzotti, Renato Ugo, Dominique Roberto, and Silvia Bruni. Organometallic counterparts of push-pull aromatic chromophores for nonlinear optics : Push-pull heteronuclear bimetallic complexes with pyrazine and trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as linkers. *Organometallics*, 21 :5830–5840, 2002.
- [18] Kyoko Tsuji, Naoyuki Nishimura, Xuan-Ming Duan, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Matsuda, and Hachiro Nakanishi. Synthesis and properties of novel stilbazolium analogues as second-order nonlinear optical chromophores. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78 :180–186, 2005.
- [19] U. Brackmann. *Lambdachrome Laser Dyes*. 2nd edn., Lambda Physik, Göttingen, 1994.
- [20] Guang S. He, Tzu-Chau Lin, Sung-Jae Chung, Qingdong Zheng, Changgui Lu, Yiping Cui, and Paras N. Prasad. Two-, three-, and four-photon-pumped stimulated cavityless lasing properties of ten stilbazolium-dyes solutions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22 :2219–2228, 2005.
- [21] M. J. van der Meer, H. Zhang, W. Rettig, and M. Glasbeek. Femto- and picosecond fluorescence studies of solvation and non-radiative deactivation of ionic styryl dyes in liquid solution. *Chemical Physics Letters*, 320 :673–680, 2000.
- [22] H. Le Breton, B. Bennetau, J.-F. Létard, R. Lapouyade, and W. Rettig. Nonradiative twisted intramolecular charge transfer state in polar stilbenes : photophysical study of 4-perfluorooctylsulfonyl-4'-n,n-dimethylamino stilbene and two bridged derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 95 :7–20, 1996.
- [23] Yurii V. Il'ichev, Wolfgang Ktihnle, and Klaas A. Zachariasse. Photophysics of 4-dimethylamino-4'-cyanostilbene and 4-azetidiny-4'-cyanostilbene. time-resolved fluorescence and trans-cis photoisomerisation. *Chemical Physics*, 211 :441–453, 1996.
- [24] Latévi M. Lawson Daku, Jorge Linares, and Marie-Laure Boillot. Ab initio static and molecular dynamics study of 4-styrylpyridine. *Chem. Phys. Chem.*, 8 :1402–1416, 2007.
- [25] Marina Dekhtyar and Wolfgang Rettig. Polyenic/polymethinic relationships for donor-acceptor substituted stilbenoids : Structural, electronic and spectroscopic aspects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 :1602–1610, 2001.
- [26] Heinz Ephardt and Peter Fromherz. Fluorescence and photoisomerization of an amphiphilic aminostilbazolium dye as controlled by the sensitivity of radiationless deactivation to polarity and viscosity. *J. Phys. Chem.*, 93 :7717–7725, 1989.

- [27] Tharly Bevilaqua, Thaini F. Gonçalves, Cristina de G. Venturini, and Vanderlei G. Machado. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in the preferential solvation of 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide in 24 binary solvent mixtures. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65 :535–542, 2006.
- [28] Von Lippert. Spektroskopische bistimmung des dipolmomentes aromatischer verbindungen im ersten angeregten singulettzustand. *Z. Electrochem*, 61 :962–975, 1957.
- [29] Mataga N., Kaifu Y., and Koizumi. M. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipole moments of excited molecules. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29 :465–470, 1956.
- [30] Michihiro Hara, Sachiko Tojo, and Tetsuro Majima. Formation efficiency of radical cations of stilbene and methoxy-substituted stilbenes during resonant two-photon ionization with a xecl excimer laser. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 162 :121–128, 2004.
- [31] Anny Slama-Schwok. Carovioiogen molecular wires. pulse radiolysis of bis(pyridinium) polyenes. *Journal of Physical Chemistry*, 96 :10559–10565, 1992.
- [32] M.-L. Horng, J. A. Gardecki, and M. Maroncelli. Rotational dynamics of coumarin 153 : Time-dependent friction, dielectric friction, and other nonhydrodynamic effects. *J. Phys. Chem. A.*, 101 :1030–1047, 1997.
- [33] J. Saltiel. Perdeuteriostilbene. the role of phantom states in the cis-trans photoisomerization of stilbenes. *Journal of the American Chemical Society*, 89 :1036–1037, 1967.
- [34] M.J. van der Meer, H. Zhang, W. Rettig, and M. Glasbeek. Femto- and picosecond fluorescence studies of solvation and non-radiative deactivation of ionic styryl dyes in liquid solution. *Chemical Physics Letters*, 320 :673–680, 2000.
- [35] Stephan P. Velsko and Graham R. Fleming. Photochemical isomerization in solution. photophysics of diphenyl butadiene. *J. Chem. Phys.*, 76 :3553, 1982.
- [36] Begona Garcia and Juan C. Ortega. Excess viscosity, excess volume, and excess free energy of activation at 283, 293, 303, 313, and 323 K for mixtures of acetonitrile and alkyl benzoates. *J. Chem. Eng. Data*, 33 :200–204, 1988.
- [37] Mallika Panigrahi, Sukalyan Dash, Sabita Patela, P.K. Behera, and B.K. Mishra. Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic cleft. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68 :757–762, 2007.
- [38] Wolfgang Rettig, Wilfried Majenz, Ralf Herter, Jean-François Létard, and René Lapouyade. Photophysics of stilbenoid dye systems : A comparison of experiment and theory. *Pure and Appl. Chem.*, 65 :1699–1704, 1993.
- [39] Josef Barthel, Roland Neueder, and Hadumar Roch. Density, relative permittivity, and viscosity of propylene carbonate + dimethoxyethane mixtures from 25 degrees to 125 degrees. *J. Chem. Eng. Data*, 45 :1007–1011, 2000.

-
- [40] Fabio Comelli, Romolo Francesconi, Adriana Bigi, and Katia Rubini. Molar heat capacities, densities, viscosities, and refractive indices of dimethyl sulfoxide + tetrahydropyran and + 2-methyltetrahydrofuran at (293.15, 303.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2), 639–644, 2007.
- [41] Ku H. C. and Tu C. H. Densities and viscosities of seven glycol ethers from 288.15 K to 343.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 45 :391–394, 2000.
- [42] Hiroshi Miyasaka, Takahiro Nobuto, Akira Itaya, Naoto Tamaib, and Masahiro Irie. Picosecond laser photolysis studies on a photochromic dithienylethene in solution and in crystalline phases. *Chemical Physics Letters*, 4269 :281–285, 1997.
- [43] Wolfgang Rettig, Bernd Strehmel, and Sigurd Schrader. *Applied fluorescence in chemistry, biology and medicine*. Springer, 1999.
- [44] Joseph R. Lakowicz. *Topics in fluorescence spectroscopy; volume 4 : Probe design and chemical sensing*. Springer, 1999.
- [45] J. P. Desvergne and Anthony W. Czarnik. *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*. Springer, 1997.
- [46] U. Takaki, T. E. Hogen Esch, and J. Smid. Complexes of macrocyclic polyethers and ion pairs. *Journal of the American Chemical Society*, 93 :6760–6766, 1971.
- [47] Yoshihisa Inoue and George W. Gokel. *Cation Binding by Macrocycles : Complexation of Cationic Species by Crown Ethers*. CRC Press, 1990.
- [48] Michael V. Alfimov, Olga A. Fedorova, and Sergey P. Gromov. Photoswitchable molecular receptors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 158 :183–198, 2003.
- [49] Karunakaran C., Thomas K. R. C., Shunmugasundaram A., and Murugesan R. Synthesis, structure and spectroscopy of clathrate inclusion compounds of cobalt(ii), cadmium(ii) and zinc(ii) trans-4-styrylpyridine nitrates as host with trans-4-styrylpyridine as guest (2 : 1). *Journal of Inclusion Phenomena*, 38 :233–249, 2002.
- [50] Karunakaran C., Thomas K. R. C., Shunmugasundaram A., and Murugesan R. X-ray crystal structure and spectroscopy of a pseudo-square pyramidal Cu(ii) complex, trans-dinitratotetrakis (trans-4-styrylpyridine)copper(ii). *J. Chem. Crystallogr.*, 29 :413–420, 1999.
- [51] A. Douhal, A. D. Roshal, and J. A. Organero. Stepwise interactions, sodium ion photoejection and proton-transfer inhibition in a crown-ether and proton-transfer dye. *Chemical Physics Letters*, 381 :519–525, 2003.
- [52] Peter Gans, Antonio Sabatini, and Alberto Vacca. Investigation of equilibria in solution. determination of equilibrium constants with the hyperquad suite of programs. *Talanta*, 43 :1739–1753, 1996.
- [53] Bruce J. Berna and Robert Pecora. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Dover publications, 2000.

- [54] J. S. Baskin, M. Gupta, M. Chachivilis, and A. H. Zewail. Femtosecond dynamics of microscopic friction : nature of coherent versus diffusive motion from gas to liquid density. *Chemical Physics Letters*, 275 :437–444, 1997.
- [55] J. S. Baskin, M. Chachivilis, M. Gupta, and A. H. Zewail. Femtosecond dynamics of solvation : Microscopic friction and coherent motion in dense fluids. *J. Phys. Chem. A*, 102 :4158–4171, 1998.
- [56] Shinji Yamada, Naoko Uematsu, and Kaori Yamashita. Role of cation-pi interactions in the photodimerization of trans-4-styrylpyridines. *Journal of the American Chemical Society*, 129 :12100–12101, 2007.
- [57] Michiya Itoh. Intramolecular association in pyridinyl cation radical. *Journal of the American Chemical Society*, 93 :4750–4754, 1970.
- [58] Michael E. Lamm and David M. Neville Jr. The dimer spectrum of acridine orange hydrochloride. *The Journal of Physical Chemistry*, 69 :3872–3877, 1965.
- [59] De Robert E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Publishing, 2002.
- [60] Devens Gust and Thomas A. Moore. Mimicking photosynthesis. *Science*, 244 :35–41, 1989.
- [61] Michael R. Wasielewski. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. *Chem. Rev.*, 92 :435–461, 1992.
- [62] Nikolai Lazarevich Vekshin. *Energy Transfer in Macromolecules*. SPIE Press, 1997.
- [63] Shammai Speiser. Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems : Solution and supersonic jet studies. *Chem. Rev.*, 96 :1953–1976, 1996.
- [64] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 21 :836–850, 1953.
- [65] Förster Th. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Disc. Far. Soc.*, 27 :7–17, 1959.
- [66] Joseph J. Loferski. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *J. Appl. Phys.*, 27 :777, 1956.
- [67] Yuichiro Kawamura, Kenichi Goushi, Jason Brooks, Julie J. Brown, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi. 100% phosphorescence quantum efficiency of ir(iii) complexes in organic semiconductor films. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 2005.
- [68] Jeremy N. Harvey. Spin-forbidden co ligand recombination in myoglobin. *Faraday Discuss.*, 127 :165–177, 2004.
- [69] Philipp Gütlich and Harold A. Goodwin. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*. Springer, 2004.
- [70] Min K. Moi, Claude F. Meares, Michael J. McCall, William C. Cole, and Sally J. DeNardo. Copper chelates as probes of biological systems : Stable copper complexes

- with a macrocyclic bifunctional chelating agent. *Analytical Biochemistry*, 148 :249–253, 1985.
- [71] Jean-François Létard, Philippe Guionneau, and Laurence Goux-Capes. Towards spin crossover applications. *Spin Crossover Metal Compounds III*, 235 :221–249, 2004.
- [72] Nicola Armaroli. Photoactive mono- and polynuclear cu(i)-phenanthrolines. a viable alternative to ru(ii)-polypyridines. *Chem. Soc. Rev.*, 30 :113–124, 2001.
- [73] Yoann Leydet, Dario M. Bassani, Gediminas Jonusauskas, and Nathan D. McClenaghan. Equilibration between three different excited states in a bichromophoric copper(i)polypyridine complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :8688–8689, 2007.
- [74] Michael V. Alfimov, Olga A. Fedorova, and Sergey P. Gromov. Photoswitchable molecular receptors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 158 :183–198, 2003.
- [75] Kruse J. M. and Brandt W. W. Investigation and application of the zinc-1,10-phenanthroline complexes. *Analytical Chemistry*, 24 :1306–1308, 1952.
- [76] Nathan D. McClenaghan, Yoann Leydet, béatrice Maubert, Maria teresa Indelli, and sebatiano Campagna. Excited-state equilibration : a process leading to long-lived metal-to-ligand charge transfer luminescence in supramolecular systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 :1336–1350, 2005.
- [77] Harold A. Goodwin. Spin crossover in cobalt(ii) systems. *Spin Crossover Transition Metal Compounds II*, 234 :23–45, 2004.
- [78] Y. Garcia and P. Gütlich. Thermal spin crossover in mn(ii), mn(iii), cr(ii) and co(iii) coordination compounds. *Spin Crossover Transition Metal Compounds II*, 234 :49–62, 2004.
- [79] Ulrich S. Schubert and Christian Eschbaumer. Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes : Towards metallosupramolecular polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 :2892–2926, 2002.
- [80] Wojciech Gawelda, Andrea Cannizzo, Van-Thai Pham, Franck van Mourik, Christian Bressler, and Majed Chergui. Ultrafast nonadiabatic dynamics of $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$ in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :8199–8206, 2007.
- [81] O. A. Federova, E. N. Andryukhina, Y. V. Fedorov, M. A. Panfilov, M. V. Alfimov, G. Jonusauskas, A. Grelard, and E. Dufourc. Supramolecular assemblies of crown-containing 2-styrylbenzothiazole with amino acids. *Org. Biomol. Chem.*, 4 :1007–1013, 2006.

Résumé: Ce travail de thèse est centré sur l'étude des processus photophysiques fondamentaux de nouveaux composés organiques à transfert de charge dérivés de styrylpyridine, réalisée grâce à des mesures de fluorescence résolue en temps picoseconde et d'absorption transitoire femtoseconde. Nous nous sommes tout d'abord intéressés au comportement des états excités de deux nouvelles hémicyanines. Les molécules de diméthoxystyrylpyridine méthylées ont montré l'établissement d'un équilibre entre les conformations *syn* et *anti* différent à l'état excité comparé à l'état fondamental, représenté par un temps de décroissance rapide de fluorescence. La deuxième constante de temps correspond à la dépopulation de l'état excité par les voies non radiatives (isomérisation et twist). Concernant le dérivé de styrylpyridinium contenant un diméthylaminothiophène, nos études ont prouvé l'implication de la rotation du méthylpyridinium ainsi que l'intervention du croisement inter-système comme voies de relaxation. Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur les propriétés de complexation de la molécule de styrylpyridine sur laquelle a été substitué un éther-couronne. Nos études ont mis en évidence la présence de deux centres de complexation (un au centre de la couronne, l'autre sur l'azote de la pyridine) montrant une sélectivité différente vis-à-vis des cations métalliques. Les stoechiométries ont pu être confirmées par une analyse des temps de réorientation des complexes formés. Après avoir étudié les divers composés constituant des "briques" élémentaires en vue de systèmes supramoléculaires plus élaborés, nous nous sommes intéressés à leurs éventuelles applications avec l'étude de systèmes pour la collecte et le transfert d'énergie. Nous avons tout d'abord démontré l'existence d'un transfert d'énergie ultra-rapide et ultra-efficace dans des systèmes bichromophoriques contenant deux styrylpyridines avec un éther-couronne et asymétrisés par l'introduction d'un cation Mg^{2+} dans une seule couronne. Celui-ci se fait de la partie complexée vers la partie non complexée par interaction coulombienne. Nous nous sommes ensuite intéressés aux complexes à métaux de transition pour le stockage d'énergie ou d'information. Nous avons tout d'abord étudié la formation d'un système supramoléculaire basé sur le phénanthroline et contenant quatre éther-couronnes libres. Puis nous avons mis en évidence l'existence d'un équilibre entre états singulets et triplets excités dans ces composés complexés avec Cuivre(I) ou Argent(I). Dans un second temps, nous avons étudié la formation de complexes liant deux bipyridines substitués contenant un éther-couronne à un ion Fe^{2+} . Un tel complexe présente des propriétés de transition de spin $BS \rightarrow HS$. Nos études ont ensuite révélé la formation de complexes à métaux de transition de taille nanométrique lors de l'ajout d'ions Ba^{2+} .

Mots-clés: styrylpyridine, transfert de charge, fluorescence résolue en temps, absorption transitoire, photodynamique des états excités, conversion interne, croisement inter-système, états twistés, complexes organo-métalliques, transfert d'énergie, métaux de transition, transition de spin.

Abstract: This Ph.D. work mainly deals with the study of fundamental photophysical processes of new styrylpyridine-type organic compounds showing charge transfer, realised using picosecond fluorescence and femtosecond transient absorption. We were interested first in the excited-state behaviour of two new hemicyanines. Methylated dimethoxystyrylpyridines molecules showed the establishment of an equilibrium between *syn* and *anti* conformations which is different in the excited state compared to the ground state, represented by a fast relaxation time of fluorescence. The second time constant corresponds to depopulation of the the excited state by non-radiative pathways (isomerization and twist). Concerning styrylpyridinium derivative containing a dimethylaminothiophene, our studies proved involvment of rotation of methylpyridinium group and intersystem crossing as relaxation pathways. Secondly, we were interested in complexation properties of ether-crown substituted styrylpyridine molecule. Our studies showed the presence of two complexation centers (one in the center of the crown, the other one on the nitrogen of pyridine) having a different selectivity for metallic cations. Stoichiometries were confirmed by analysis of the reorientation times of formed complexes. After the study of our different compounds as elementary "building-blocks" for more complexed supramolecular systems, we were interested in their potential applications with the study of systems for collection and energy transfer. First, we highlighted the existence of an ultra fast and ultra efficient intramolecular energy transfer in bichromophoric systems containing two ether-crowned styrylpyridines and dissymetrised by binding of a Mg^{2+} cation in only one crown. It occurs from the complexed part to the non-complexed one by coulombic interaction. Then we were interested in complexes containing transition metals for energy or information storage. We studied first the building of a supramolecular system based on phenanthroline and containing four free ether-crowns We also proved that there exists an equilibrium between singlet and triplet excited states in these compounds complexed with Copper(I) or Silver(I). Secondly, we studied formation of complexes binding two ether-crown substituted bipyridines to a Fe^{2+} ion. Such a complex has got some spin crossover properties. Then, we showed that the addition of Ba^{2+} ions induce formation of transition metals complexes with nanometric size.

Keywords: styrylpyridine, charge transfer, time-resolved fluorescence, transient absorption, excited-state photodynamics, internal conversion, inter-system crossing, twisted states, organo-metallic complexes, energy transfer, transition metals, spin crossover.