

Apport des matériaux organiques en optoélectronique

Illustration au moyen d'une nouvelle famille de composés « multifonctionnels » à base de 3,3'-bipyridine

André-Jean Attias* ingénieur de recherche, professeur associé**

Summary : *Organic materials for optoelectronics. A new family of compounds based on 3,3'-bipyridine derivatives as an example*

We present a brief overview of the development of conjugated molecules and polymers in optoelectronics (non-linear optics and light-emitting devices).

We present a series of new 6,6'-distyryl-3,3'-bipyridine derivatives synthesized via a Knoevenagel condensation reaction between 6,6'-dimethyl-3,3'-bipyridine with aromatic aldehydes. The high degree of conjugation and the mesogenic character of these molecules can lead to nonlinear optical (NLO) applications. Absorption in the UV range and high fluorescence are other characteristics of some members of this group. The latter property, associated with high electron affinity, opens up light emitting diodes (LEDs) applications.

Mots clés : *Optoélectronique, structures conjuguées, mésomorphie, 3,3'-bipyridine.*

Key-words : *Optoelectronics, conjugated materials, liquid crystals, 3,3'-bipyridine derivatives.*

Introduction

Les composés organiques π -conjugués représentent une classe de matériaux prometteurs dans le domaine de l'optoélectronique, en raison de leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) quadratiques ou cubiques, de leurs propriétés semi-conductrices exploitées dans les diodes électroluminescentes (DEL), voire de leur photoconductivité mise à profit dans les matériaux photoréfractifs. Ces propriétés trouvent leur origine dans la délocalisation du système d'électrons π , qui permet au composé d'accommoder toute perturbation de ce système (déplacement de charge sous l'effet d'un champ électrique, défaut de charge créé par oxydo-réduction) par une modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la structure, relaxant les contraintes ainsi créées. C'est ce couplage structure électronique-géométrie qui est à la base des phénomènes observés [1]. Par exemple, dans le cas des molécules actives en ONL quadratique, le transfert de charge intramoléculaire sous l'effet d'un champ électrique intense se manifeste par

l'adoption d'une nouvelle topologie. Dans le cas des polymères conjugués (*encadré 1*), l'injection d'une charge, positive ou négative, crée un « défaut » chargé et associé à une déformation locale de la chaîne – ion radical pour le chimiste, polaron pour le physicien –, apte à se propager le long de la chaîne conjuguée ou de chaîne à chaîne, sous l'effet d'un champ électrique ; c'est ce processus qui intervient préalablement à la formation des espèces excitées donnant lieu à l'électroluminescence.

Optique non linéaire [2,3]

Généralités

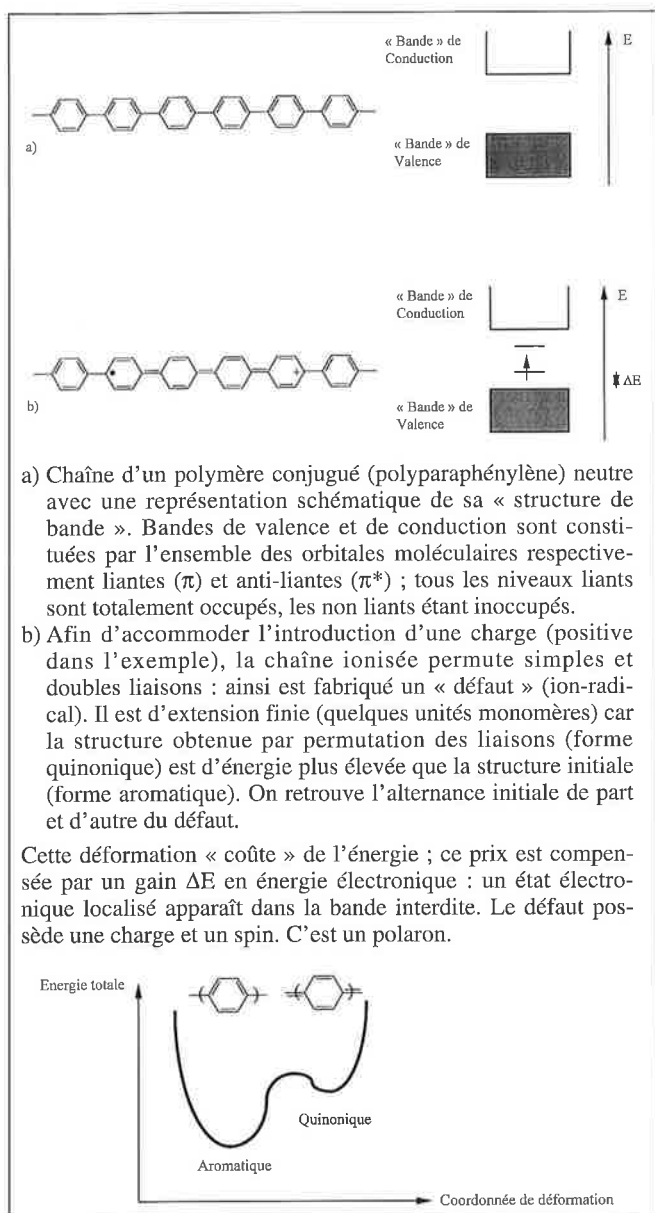
Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu diélectrique transparent, le champ électrique oscillant associé, \mathbf{E} , modifie la distribution des charges des molécules. Plus particulièrement, la déformation du nuage électronique, qui en résulte, induit une polarisation électronique se superposant au moment dipolaire permanent, quand il existe. De façon générale, la relation entre la polarisation induite μ_i et le champ électrique local \mathbf{E}_i , auquel est réellement soumise la molécule dans son environnement, peut s'exprimer par le développement en série suivant :

$$\mu_i = \mu - \mu_{0-} = \alpha \cdot \mathbf{E}_i + \beta \cdot \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_i + \gamma \cdot \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_i + \dots \quad (1)$$

où μ et μ_{0-} sont respectivement les moments dipolaires total et permanent, α est le tenseur de polarisabilité linéaire, β et γ sont respectivement les tenseurs des hyperpolarisabilités

* ONERA-DMSC, 29, avenue de la division Leclerc, 92322 Châtillon Cedex. Tél. : 01.46.73.45.72. Fax : 01.46.73.41.42. E-mail : attias@onera.fr

** Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, UMR 7610 du CNRS, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.53.02. Fax : 01.44.27.70.89. E-mail : attias@ccr.jussieu.fr



Encadré 1 - Défauts chargés dans les polymères conducteurs ; déformation locale associée de la chaîne.

quadratiques et cubiques ; β est non nul pour les molécules non centrosymétriques uniquement.

La polarisation microscopique se traduit, au niveau macroscopique, par une polarisation \mathbf{P} qui s'écrit, par analogie :

$$\mathbf{P} - \mathbf{P}_0 = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (2)$$

où \mathbf{P}_0 est la polarisation intrinsèque et $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les tenseurs des susceptibilités linéaires, quadratiques et cubiques respectivement ; $\chi^{(2)}$ est non nul pour un milieu non centrosymétrique uniquement.

Tant que le champ électrique reste faible, seuls les termes en α et $\chi^{(1)}$, dans les équations (1) et (2) respectivement, sont significatifs. La polarisation est proportionnelle au champ appliqué : c'est le domaine de l'optique linéaire. L'indice de réfraction du matériau est relié à $\chi^{(1)}$, et est indépendant du module ou de l'intensité du faisceau lumineux.

Dans le cas d'une onde lumineuse intense (faisceau laser), l'approximation linéaire n'est plus valable. Le champ électrique n'est plus négligeable vis-à-vis des forces de cohésion des charges dans la matière, et la polarisation

induite devient une fonction non linéaire du champ électrique par les termes associés à β et γ ; il en va de même pour la polarisation macroscopique par les termes associés à $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.

La polarisation non linéaire du matériau est à l'origine d'effets « inhabituels » : génération d'harmoniques et mélange de fréquences, modulation de l'indice de réfraction par des champs électriques ou optiques.

A titre d'exemple, la génération d'harmoniques trouve son origine dans le développement de l'équation (2), qui, dans le cas de la propagation d'une onde plane de la forme $E_0 \cos(\omega t - kz)$ s'écrit :

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos \alpha + (1/2) \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos 2\alpha] + \chi^{(3)} E_0^3 [3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos 3\alpha] + \dots \quad (3)$$

où $\alpha = (\omega t - kz)$. Du fait de la non linéarité de la polarisation, sont présentes, dans l'équation (3), de nouvelles composantes aux fréquences 2α et 3α . La génération de seconde harmonique est due au terme en $\chi^{(2)}$, celle de troisième harmonique au terme en $\chi^{(3)}$. De façon plus générale, dans le cas de faisceaux incidents de fréquences différentes des processus d'addition ou de différence de ces dernières sont possibles.

Quant aux effets électro-optiques, ils peuvent être de natures diverses. Dans l'effet Pockels, l'application d'un champ électrique statique induit la modulation en phase ou en amplitude de la lumière incidente, l'indice de réfraction du milieu étant alors proportionnel au module du champ électrique ; il s'agit d'un effet du second ordre. Dans l'effet Kerr optique, effet du troisième ordre, c'est la lumière elle-même qui est à l'origine de cette variation de l'indice, proportionnelle à l'intensité du champ associé au faisceau incident. Cet effet est mis à profit pour réaliser des dispositifs laissant ou non passer le faisceau incident suivant son intensité (portes optiques).

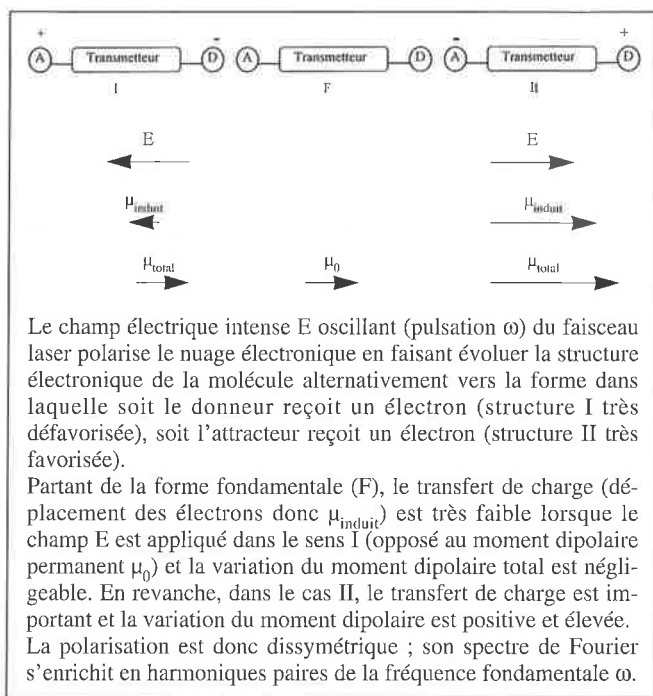
Les cristaux inorganiques tels le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 plus communément appelé KDP), le titanate de baryum (BaTiO_3) ou le niobate de lithium (LiNbO_3) sont déjà intégrés au sein de composants optoélectroniques. Toutefois, de nombreuses études théoriques et expérimentales [4] ont montré que, comparés aux matériaux inorganiques, les matériaux organiques conjugués (molécules ou polymères) pouvaient présenter des effets relativement importants en optique non linéaire (ONL), pour les raisons rappelées en introduction. En effet, l'origine purement électronique de ces effets induit des temps de réponse très courts à des niveaux élevés. De plus, la démarche d'ingénierie moléculaire associée aux possibilités de la synthèse organique permet d'élaborer des composés définis « sur mesure » à partir des propriétés physiques requises.

Molécules pour l'optique non linéaire quadratique

Dans le cas de l'optique non linéaire quadratique, les molécules doivent être non centrosymétriques pour posséder une hyperpolarisabilité β non nulle. Un type de composés correspondant à cette définition sont les molécules à transfert de charge intramoléculaire, dénommées « push-pull », car constituées d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur d'électrons placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système « transmetteur » :

Donneur —[— système conjugué à électrons π délocalisables —]— Accepteur

Cette géométrie trouve sa justification dans le cadre du schéma reporté dans l'encadré 2.



Encadré 2 - Évolution de la structure électronique lorsqu'une molécule est perturbée par un champ électromagnétique optique.

Pour ces molécules unidimensionnelles, l'hyperpolarisabilité β est assimilable à un scalaire β_{CT} . Dans ce cas, Oudar et Chemla [5] ont montré que, dans le cadre d'un modèle dit « à deux niveaux », l'hyperpolarisabilité β_{CT} s'écrit :

$$\beta_{\text{CT}} = \beta(0) \cdot F(\omega) \quad (4)$$

$$\text{avec } \beta(0) \propto \mu_{\text{ge}}^2 (\mu_{\text{ee}} - \mu_{\text{gg}}) / E_{\text{ge}}^2$$

$$\text{et } F(\omega) = \{ (1 - (\omega/\omega_{\text{max}})^2)^{-2} \cdot (1 - (2\omega/\omega_{\text{max}})^2)^{-1} \}$$

où ω_{max} , ω , μ_{ge} , E_{ge} et $(\mu_{\text{ee}} - \mu_{\text{gg}})$ sont la fréquence de résonance de la molécule, la fréquence du faisceau laser incident, le moment de transition (force d'oscillateur), l'énergie de transition et la variation de moments dipolaires entre l'état fondamental et l'état excité à transfert de charge.

Dans l'expression (4), le premier terme $\beta(0)$ – hyperpolarisabilité quadratique statique – reflète l'activité non linéaire intrinsèque de la molécule. Afin d'obtenir des valeurs élevées de $\beta(0)$, c'est-à-dire de μ_{ge} et $(\mu_{\text{ee}} - \mu_{\text{gg}})$, les chimistes ont joué sur les paramètres tels que la force du caractère donneur-accepteur des groupes terminaux, la structure conjuguée du transmetteur et sa longueur de conjugaison. Le tableau I donne quelques exemples de molécules représentatives ((a) à (d)). Sont également reportées les valeurs du produit $\mu_0 \cdot \beta(0)$ – figure de mérite – où μ_0 est le moment dipolaire permanent du chromophore.

Au cours de cette décennie, Marder et ses collaborateurs [6] ont montré théoriquement, et vérifié expérimentalement, que l'hyperpolarisabilité β passe par un maximum, à système transmetteur conjugué donné, pour un couple donneur-accepteur spécifique. Cette optimisation repose sur le fait que l'hyperpolarisabilité est corrélée au degré de séparation de charge à l'état fondamental, c'est-à-dire à la contribution relative des formes limites (neutre et zwitterionique) à la structure de l'état fondamental. Le paramètre structural qui

Tableau I - Formules des composés (a) - (h) et valeurs de $\mu\beta(0)$ associées.

		$\mu\beta(0)$ ($\times 10^{-48}$ ues)
(a)		< 100
(b)		350
(c)		500
(d)		1000
(e)		2500
(f)		3500
(g)		8000
(h)		15000

traduit cette notion est la mesure de la différence des longueurs moyennes des doubles et simples liaisons C-C du transmetteur (en anglais : *Bond-Length Alternation*, ou *BLA*). Cette valeur est accessible expérimentalement, dans le cas des polyènes, par RMN du proton ou analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X. Les auteurs ont déterminé les courbes de variations de μ_{ge} , E_{ge} et $(\mu_{\text{ee}} - \mu_{\text{gg}})$ en fonction de ce paramètre, et montré que β présente un maximum et un minimum pour des valeurs de BLA de - 0,04 et + 0,04 Å respectivement. Ce paramètre dépend de la structure chimique de la molécule (topologie, force des groupements donneur et attracteur) et de l'environnement de la molécule (polarité du milieu). Par exemple, concernant la topologie, dans les composés stilbéniques ou les polyènes à groupements terminaux benzéniques, la forme à transfert de charge contribue peu à la configuration de la molécule à l'état fondamental du fait de l'énergie de résonance élevée du cycle benzénique. Sur la base de ces considérations, il est possible d'optimiser la géométrie des molécules et d'accéder à des réponses très élevées (encadré 3). C'est ce qui a été démontré [6, 7] comme l'attestent les valeurs de $\mu\beta(0)$ reportées dans le tableau I, en accroissant la force du groupement attracteur et/ou donneur, en remplaçant les cycles benzéniques terminaux fortement aromatiques par des hétérocycles de plus faible énergie de résonance (thiophène), ou en introduisant un groupement terminal gagnant en aromatisation lors du transfert de charge (composés (e) à (h)).

Les états électroniques réels sont des combinaisons des formes mésomères limites I, II, III (cf. encadré 2). En général, l'état fondamental est proche de II, le premier état excité proche de III, avec transfert d'une charge électronique partielle.

Dans les composés de type donneur/attracteur, à système transmetteur classique de type stilbène, azobenzène ou α,ω -diphénylpolyènes, la forme de résonance à transfert de charge contribue peu à la configuration de la molécule à l'état fondamental. La valeur du paramètre BLA est élevée (0,1 Å) et très éloignée de celle requise (0,04 Å dans les polyènes) pour optimiser l'hyperpolarisabilité β [6].

Ceci résulte de la perte de stabilisation aromatique dans la forme à transfert de charge (structure du type quinonique).



$\mu.\beta_0 (10^{-48} \text{ ues}) : 500$

formules plus efficaces :

- issues du remplacement du cycle benzénique par un hétérocycle aromatique de plus faible énergie de résonance [7] :

36 kcal./mol.



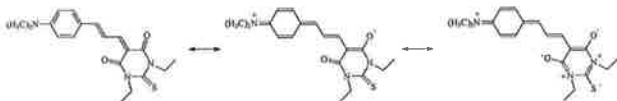
$\mu.\beta_0 (10^{-48} \text{ ues}) : 350$

28 kcal./mol.

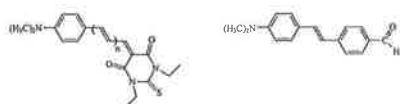


700

- pour lesquelles la perte d'aromaticité d'une extrémité est compensée par un gain d'aromaticité à l'autre extrémité [6] :



La comparaison des deux molécules suivantes permet d'apprécier l'approche d'ingénierie moléculaire prenant en compte le paramètre de BLA :



$\mu.\beta (10^{-48} \text{ ues}) :$

900	$n = 1$	→	70
2100	$n = 2$		
5100	$n = 3$		

Pour $n = 2$ il y a autant de carbones conjugués entre l'azote et le carbonyle dans les deux composés.

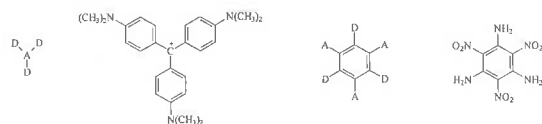
Encadré 3 - Du petit β au grand β !

Le second terme de l'expression (4), $F(\omega)$, dénommé facteur dispersif, montre que lorsque ω tend vers ω_{\max} ou $\omega_{\max}/2$ (seconde harmonique), β_{CT} devient très grand et est dit résonnant. Or les modifications structurales décrites précédemment, qui tendent à augmenter $\beta(0)$, ont également pour effet d'augmenter la longueur d'onde d'absorption des molécules (rouge) et de la rapprocher des longueurs d'onde des sources lasers commerciales. Il s'avère donc nécessaire d'optimiser le compromis entre transparence dans le visible et non linéarité élevée. Ce choix de la transparence dépend des longueurs d'onde utilisées dans l'application concernée. Pour le doublement de fréquence, l'absorption doit être nulle à la fréquence fondamentale et harmonique, sans quoi le matériau s'échauffe par absorption du rayonnement et s'endommage. Pour la modulation électro-optique, le maté-

riau doit être transparent à la longueur d'onde de transmission (1,3 ou 1,55 μm) et la molécule peut donc être absorbante dans le visible ; ceci n'est plus vrai pour des diodes laser opérant à 820 nm.

Il est à noter qu'à côté de ces composés unidimensionnels, ont été développés des complexes de métaux de transition, ainsi que des systèmes multipolaires bi- et tridimensionnels [8]. Plus particulièrement, Zyss et ses collaborateurs [8a] ont introduit, dans les années 90, le concept de systèmes octupolaires, sur la base de considérations relevant de la théorie des groupes. Ils ont montré que le caractère tensoriel de la non linéarité quadratique permet d'envisager la conception de molécules présentant une symétrie plus élevée (systèmes trigonaux ou tétraédriques) que la symétrie dipolaire. Il s'agit d'exploiter des termes non diagonaux du tenseur β . Les molécules octupolaires sont non polaires mais non centrosymétriques ; de telles structures peuvent être bi- ou tridimensionnelles, comme le montrent quelques exemples reportés dans l'encadré 4. Les avantages de telles structures seraient liés à l'absence de moment dipolaire, donc d'interactions dipolaires : aptitude à cristalliser dans

Molécules bidimensionnelles



Molécule constituée d'un atome central électrodonneur ou électroaccepteur, lié par un pont conjugué à 3 substituants respectivement électroaccepteurs ou électrodonneurs.

(Cristal Violet : $\beta(0) = 50.10^{-30} \text{ ues}$)

Molécule constituée d'une entité centrale conjuguée substituée par des groupes électroaccepteurs et/ou électrodonneurs.

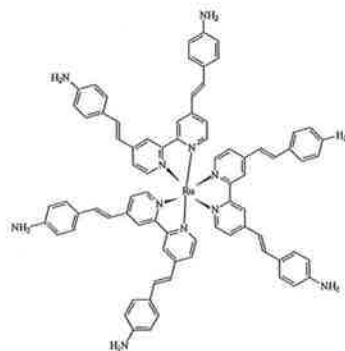
(trinitro-triaminobenzène : $\beta(0) = 10.10^{-30} \text{ ues}$)

Les charges positives et négatives sont situées alternativement aux sommets d'un hexagone.

Molécules tridimensionnelles

La distribution des charges à 3 dimensions serait celle pour laquelle les charges alternativement positives et négatives seraient placées aux huit sommets d'un cube, situation peu fréquente.

La molécule suivante (hélice à trois pales) présente, quant à elle, un transfert de charge métal-ligands tridimensionnel qui conduit à une hyperpolarisabilité élevée. Ce complexe est chiral.



(Complexe de ruthénium-tris-bipyridine : $\beta(0) = 800.10^{-30} \text{ ues}$) [8b]

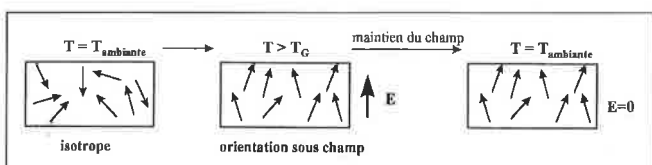
Encadré 4 - Exemples de structures octupolaires.

des systèmes cristallins non centrosymétriques, tendance à l'agrégation réduite. La recherche de règles d'ingénierie moléculaire octupolaire fait l'objet de recherches intensives.

En conclusion, si des valeurs de l'hyperpolarisabilité β « géantes » semblent accessibles, il n'en demeure pas moins que les molécules qui seront utilisées pour réaliser des matériaux doivent présenter un bon compromis entre non linéarité, transparence, solubilité et stabilité (chimique et thermique).

Polymères pour l'optique non linéaire quadratique

Afin de réaliser des dispositifs optiques, il est nécessaire de disposer d'un matériau non centrosymétrique incluant les molécules actives. Ceci peut être réalisé avec des cristaux moléculaires, la principale difficulté consistant à favoriser une disposition non centrosymétrique des entités actives dans la maille cristalline. Une autre stratégie consiste à incorporer les molécules actives au sein d'une matrice hôte, de type polymère par exemple. Le milieu résultant étant isotrope, la non-centrosymétrie sera obtenue par orientation des chromophores sous champ électrique externe à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, puis refroidissement, toujours sous champ, afin de figer l'ordre précédemment établi (encadré 5).



Encadré 5 - Principe d'orientation sous champ d'un film d'un polymère greffé.

Dans le cas des polymères greffés orientés incluant des molécules unidimensionnelles, seule la composante de β le long de l'axe de transfert de charge de la molécule (β_{zzz}) est non nulle, et les relations entre les propriétés ONL quadratiques moléculaires et macroscopiques sont données par les deux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \chi^{(2)}_{ZZZ} &= N \cdot F \cdot \beta_{zzz} \cdot \langle \cos^3 \theta \rangle \\ \chi^{(2)}_{ZZX} = \chi^{(2)}_{YYZ} = \chi^{(2)}_{XZX} = \chi^{(2)}_{YZY} = \chi^{(2)}_{ZXX} = \chi^{(2)}_{ZYY} &= N \cdot F \cdot \beta_{zzz} \cdot \langle \cos \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle / 2 \end{aligned}$$

où N, F, et θ sont respectivement la densité volumique de chromophores, le facteur correctif de champ local, et l'angle entre l'axe du chromophore z et la direction Z d'orientation, les indices XYZ et xyz étant relatifs au repère lié au laboratoire et à la molécule respectivement. Les valeurs entre crochets décrivent le taux d'orientation obtenu lors du processus d'orientation. La susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ est donc gouvernée par la concentration en molécules actives, le niveau de performances intrinsèques du chromophore et le degré d'orientation. Dans le cas général des polymères amorphes orientés sous champ, on montre que la composante $\chi^{(2)}_{ZZZ}$ est proportionnelle à $\mu \cdot \beta / 5kT$ où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue à laquelle l'orientation a été réalisée.

Les propriétés optiques non linéaires quadratiques macroscopiques du polymère orienté sont évaluées au travers des paramètres suivants : d_{33} (coefficient de génération de

second harmonique) et/ou r_{33} (coefficient électro-optique), avec $d_{33} = \chi^{(2)}_{ZZZ} / 2$ et $r_{33} = 2 \cdot \chi^{(2)}_{ZZZ} / n^4$ où n est l'indice de réfraction du matériau.

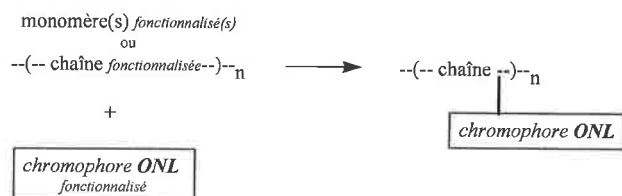
La pertinence d'une stratégie d'incorporation et l'efficacité de ces polymères s'apprécient non seulement par la mesure des propriétés macroscopiques en ONL du matériau orienté, mais également par la stabilité temporelle de l'orientation. En effet, les relaxations qui se produisent, ultérieurement, dans le polymère orienté, tendent à détruire l'anisotropie introduite précédemment et donc à diminuer les performances.

Trois stratégies d'incorporation, présentées ci-dessous, ont été développées. La plus simple consiste à disperser un chromophore très fortement non linéaire au sein d'une matrice hôte. Par exemple, le chromophore (f), dont la valeur de $\mu \cdot \beta(0)$ est de l'ordre de $3\,500 \cdot 10^{-48}$ ues, a été incorporé à un taux de 20 % dans le polycarbonate. La valeur du coefficient électro-optique, après orientation, est de l'ordre de 55 pm/V. Il s'agit d'une des meilleures valeurs obtenues à ce jour avec un polymère orienté, et elle est supérieure à celle du niobate de lithium (30 pm/V), matériau inorganique de référence. En revanche, la stabilité de l'orientation dans le temps est médiocre. Ce désavantage associé au difficile compromis entre valeur d'hyperpolarisabilité β élevée et solubilité du chromophore dans le polymère rend cette voie peu usitée.

Afin d'accroître la stabilité temporelle de l'orientation, une autre démarche, la plus couramment décrite, consiste à « lier », de façon covalente à un polymère rigide amorphe et ayant une T_g élevée, des molécules actives à fort β . Le chromophore peut être inclus dans la chaîne principale, ou greffé sur celle-ci ; il doit en plus être suffisamment stable chimiquement à la haute température nécessitée par la mise en œuvre. Ceci conduit d'une part à fonctionnaliser l'entité non linéaire par l'une de ses extrémités (en général le groupement donneur pour des raisons chimiques), d'autre part à recourir à des molécules incluant des structures aromatiques qui confèrent un gain en terme de stabilité thermique, mais au détriment des propriétés ONL (cf. précédemment ONL quadratique). La chaîne du polymère est préférentiellement de type polyimide, lorsqu'une T_g élevée est recherchée. Afin de pallier les contraintes, tant sur le choix du chromophore que sur les processus d'orientation, imposés par les températures de transition vitreuse élevées, ont été développées des méthodes permettant d'incorporer le chromophore au sein d'un réseau polymère tridimensionnel. Toutefois, quel que soit le mode d'incorporation choisi, il semble que les valeurs du coefficient électro-optique, après orientation, soient au mieux de l'ordre de 30 pm/V ; en revanche, la stabilité temporelle de l'orientation est meilleure que dans le cas de la simple dispersion.

La troisième voie consiste à accroître le taux d'orientation en favorisant, lors du processus d'orientation, la formation, au sein du polymère, d'une phase particulièrement ordonnée et apte à conserver cet ordre. Ceci est réalisé principalement en greffant des molécules à la fois actives en ONL et mésomorphes (encadré 6) de façon à obtenir un polymère cristal liquide à chaînes latérales. Les chaînes principales sont le plus souvent de type polyacrylate, méthac-

Le schéma de principe d'obtention des polymères à chaînes latérales (dénommés également polymères greffés ou en peigne) est le suivant :



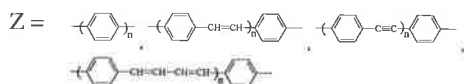
Dans le cas des polymères cristaux liquides en peigne le chromophore mésomorphe a la structure suivante [10e]:



- X et W sont des groupements respectivement donneurs et attracteurs ; en général X est un groupe fonctionnel permettant la réaction du chromophore soit avec un monomère fonctionnalisé, la polymérisation étant effectuée ultérieurement, soit avec la chaîne principale.

- Y-Z est un système transmetteur π -conjugué avec :

Y = -CH=CH-, -N=N-, -CH=N-



avec n entier et compris entre 0 et 2.

Encadré 6 - Polymères cristaux liquides en peigne : structures chimiques des chromophores mésogènes les plus couramment utilisés.

crylate, styrène, siloxane, éther... L'orientation sous champ électrique est alors effectuée au-dessus de T_g , dans le domaine de température d'existence des mésophases, c'est-à-dire lorsque le polymère présente des directions préférentielles d'orientation. Il en résulte un gain au niveau du paramètre d'ordre qui, d'après le calcul au moyen de modèles statistiques [9], doit induire une augmentation de la composante $\chi^{(2)}_{ZZZ}$ de la susceptibilité non linéaire : celle-ci serait alors proportionnelle à $\mu\beta/\alpha kT$ avec α compris entre 1 et 5 au lieu de $\mu\beta/5kT$ dans le cas isotrope. C'est ce qui a été démontré expérimentalement [10], le caractère cristallin du polymère conférant un gain de performances pouvant atteindre un facteur 3. Ainsi, malgré des valeurs modestes de l'hyperpolarisabilité β des chromophores utilisés, il a été montré qu'il est possible, en greffant par exemple le 4-cyano-4'-hydroxybiphényle ($\mu\beta$: $30 \cdot 10^{-48}$ ues) sur un copolymaléimide, d'obtenir des valeurs de d_{33} supérieures à celles du niobate de lithium [10f]. L'autre avantage des polymères cristaux liquides à chaîne latérale, mis en évidence expérimentalement, est la stabilité dans le temps de leurs propriétés optiques non linéaires quadratiques. Il apparaît donc que cette voie, peu explorée, est très prometteuse, à condition de disposer de nouveaux chromophores mésomorphes possédant des valeurs de l'hyperpolarisabilité β élevées.

Concernant les composés octupolaires, l'organisation macroscopique en un matériau non centrosymétrique n'est pas possible par la méthode d'orientation décrite ci-dessus : en effet les structures octupolaires ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Il faut avoir recours à une méthode d'orientation optique [8c], en irradiant le matériau par deux faisceaux laser.

Il est à noter qu'à l'instar de ce qui est réalisé dans les polymères, il est possible d'introduire au sein de matrices tridimensionnelles hybrides organiques-inorganiques, lors de leur élaboration par procédé sol-gel, des molécules actives préalablement fonctionnalisées à une extrémité par un groupe trialkoxysilane [11]. Des résultats prometteurs ont été obtenus en terme de performances ONL et de stabilité temporelle.

Matériaux pour l'optique non linéaire cubique

Contrairement au cas de l'optique non linéaire quadratique, il n'existe pas de critère simple tel que l'exigence de la non-centrosymétrie pour guider à la synthèse de matériaux efficaces en optique non linéaire cubique.

Au niveau moléculaire il a été montré expérimentalement [12] à partir d'oligomères de thiophène et de benzène, que la longueur de conjugaison et l'hyperpolarisabilité γ ont le même sens de variation, le cycle thiophénique étant plus efficace que le cycle benzénique. De la comparaison de composés modèles dérivés du benzothiazole et du N-phénylbenzimidazole, les auteurs ont mis en évidence empiriquement l'influence sur γ de paramètres tels que la présence d'hétéroatomes, l'augmentation de la longueur de conjugaison, l'effet de la substitution des extrémités, etc. A titre d'exemples sont reportées dans le tableau II quelques structures de composés ((aa) à (ee)) et les valeurs de l'hyperpolarisabilité γ associées.

Du point de vue de l'ingénierie moléculaire, notons que dans le cas des polyènes de type « push-pull », le modèle développé par Marder et ses collaborateurs, et présenté pré-

Tableau II - Formules des composés (aa) - (gg) et valeurs de γ associées.

	γ ($\times 10^{-36}$ ues)
(aa)	16
(bb)	43
(cc)	210
(dd)	3400
(ee)	4700
(ff)	14000
(gg)	350000

cédemment [6], permet également d'optimiser l'hyperpolarisabilité γ . Ainsi des valeurs de γ élevées ont été obtenues [13] à partir de polyènes disubstitués par des groupements donneurs et/ou attracteurs (composés (ff) à (gg)).

À côté des molécules conjuguées précédentes et des polymères les incluant, les polymères conjugués (polydi-acétylène, polythiophène, polyparaphénylène, etc. et leurs dérivés) sont également de bons candidats pour élaborer des matériaux actifs en optique non linéaire cubique [3].

Électroluminescence organique [14, 15]

Dans un article récent paru dans *L'Actualité chimique* [14], ont été présentés le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques à base de composés conjugués photoluminescents, et les architectures des principaux polymères et copolymères photoluminescents utilisés dans ces dispositifs. L'encadré 7 rappelle les phénomènes mis en jeu au sein d'un dispositif électroluminescent organique.

L'intérêt des polymères conjugués a été démontré par les travaux réalisés depuis 1990 [15a]. Ces composés, lorsqu'ils sont photoluminescents, peuvent servir de matériaux électroluminescents dans les diodes, à condition de savoir contrôler [15b] :

- le potentiel d'ionisation (HOMO) et l'affinité électronique (LUMO) du polymère qui conditionnent le choix des électrodes permettant l'injection des trous et des électrons respectivement. En particulier, augmenter l'affinité électronique permet d'éviter l'emploi d'électrodes injectrices d'électrons trop aisément oxydables à l'air (calcium ou magnésium par exemple),
- l'énergie de la bande interdite E_g du polymère, qui correspond en première approximation à la longueur d'onde de la lumière émise.

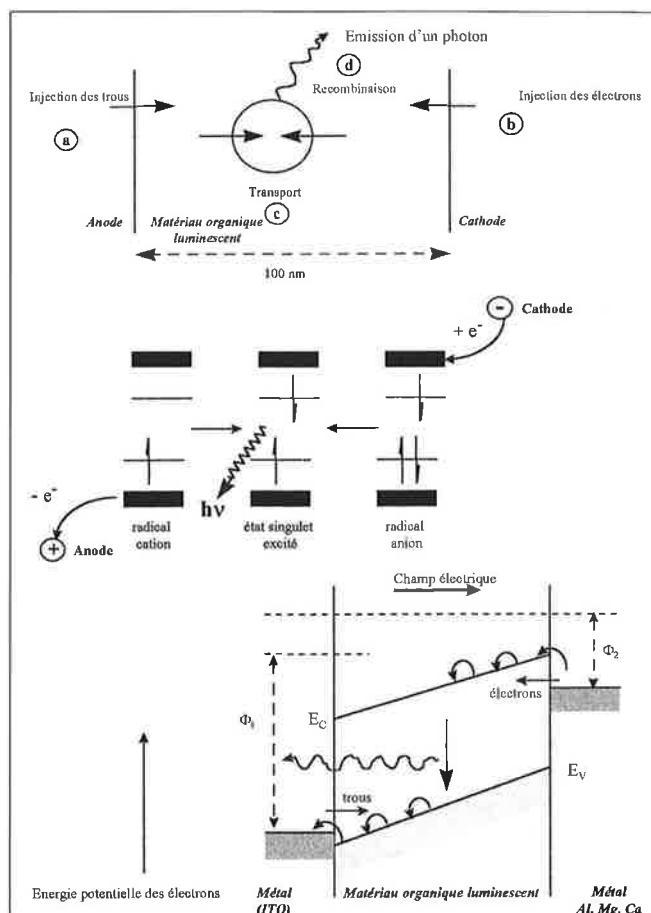
Ce contrôle des propriétés électroniques est réalisé principalement soit en variant la nature de la chaîne conjuguée – principalement poly(*p*-phénylène vinylène), poly(*p*-phénylène, poly(vinylcarbazole) et variations sur ces structures –, soit en la substituant par des groupements donneurs et/ou attracteurs, soit en réalisant des copolymères incluant des séquences conjuguées de taille limitée. L'intérêt des polymères par rapport aux molécules réside dans l'absence de cristallisation qui nuit au transport des espèces chargées du fait des joints de grains d'une part, altère les contacts interfaciaux entre la couche organique et les électrodes métalliques d'autre part.

Travaux effectués à l'ONERA

Définition et synthèse d'une nouvelle famille de chromophores

À titre d'exemple sont présentés les travaux poursuivis à l'ONERA en vue de synthétiser de nouvelles molécules pour l'optoélectronique [16]. L'intérêt de cette famille de composés, à base de 3,3'-bipyridine, est fondé sur les considérations suivantes :

- du point de vue des propriétés électroniques, la présence d'un hétéroatome – azote en l'occurrence – dans un cycle



Le principe de fonctionnement de la diode électroluminescente organique est le suivant :

- étapes (a) et (b) : des électrons et des trous sont injectés respectivement dans :
 - la bande de conduction (en fait dans la plus basse orbitale moléculaire non occupée, LUMO, de niveau d'énergie E_c),
 - la bande de valence (en fait la plus haute orbitale moléculaire occupée, HOMO, de niveau d'énergie E_v) ;
- étape (c) : il y a transport des espèces formées (radical anion et radical cation), recombinaison de ces dernières, formation d'espèces excitées (états singulets, états triplets) ;
- étape (d) : à partir d'ici tout se passe comme dans le cas de la photoluminescence : il y a désexcitation radiative de l'espèce excitée à l'état singulet. La longueur d'onde de la lumière émise est directement reliée à la largeur du gap.

Pour que l'injection des électrons, par effet tunnel, soit efficace, il faut que la différence d'énergie entre E_c et le travail de sortie (Φ_2) du métal de la cathode ne soit pas trop importante (idem pour les trous à l'anode).

Encadré 7 - Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique.

de type benzénique appartenant à une structure conjuguée doit conduire à une augmentation de l'affinité électronique, ainsi que, d'après les calculs [17], à une stabilisation des niveaux HOMO et LUMO de la molécule. Ces caractéristiques sont recherchées pour les applications en électroluminescence ;

- d'un point de vue structural, même s'il est difficile a priori de prévoir la mésogénie d'une structure, il demeure qu'une forte anisotropie géométrique, associée à la présence d'un cœur rigide, favorisent les mésophases calamitiques. De telles structures sont favorables à l'obtention de maté-

riaux efficaces en ONL quadratique, comme il a été mentionné précédemment ;

– du point de vue de la synthèse, la réaction de Knoevenagel, lorsqu'elle est appliquée à des dérivés de la pyridine possédant un groupe méthyle activé en α de l'azote, conduit directement, par condensation avec des aldéhydes aromatiques, à des enchaînements hétéroarylène-vinylène-arylène pouvant constituer les éléments structuraux de base de molécules π -conjuguées :



A la différence des réactions de Wittig ou de Heck, qui conduisent à des structures similaires, la réaction de Knoevenagel, qui est une condensation purement thermique, présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre car ne nécessitant ni réactifs ni intermédiaires de synthèse de préparation délicate, et ne produisant que de l'eau comme produit secondaire.

Le principe que nous avons défini d'élaboration de molécules mésogènes linéaires, hétérocycliques, à grande longueur de conjugaison, repose sur la condensation de type Knoevenagel, de la 6,6'-diméthyl-3,3'-bipyridine avec des (di)aldéhydes aromatiques ou de type hétérocycliques. La 3,3'-bipyridine, élément de base de cette famille, représente une structure assez peu courante, bien moins répandue que son isomère 2,2'. Elle a donc dû être préalablement synthétisée par homocouplage d'une pyridine halogénée en position β par rapport à l'azote en présence d'un complexe de nickel (0) généré *in situ* suivant le schéma 1.

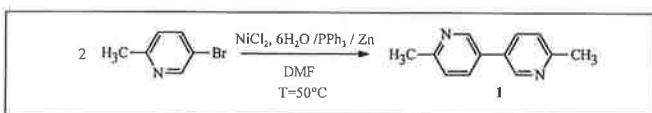
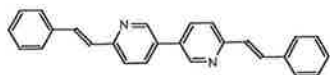


Schéma 1.

Dans le but de tester cette stratégie de synthèse, le composé modèle suivant a été synthétisé :



Cette molécule est de type cristal liquide et présente deux mésophases (smectique A, nématique) ; elle absorbe dans l'UV et émet dans le bleu avec un rendement de fluorescence de 75 %.

La possibilité d'orientation (dans la phase cristal liquide nématique), l'émission dans le bleu, et l'absence d'absorption dans le visible sont des propriétés recherchées (simultanément ou indépendamment) dans le domaine de l'optoélectronique comme il a été rappelé précédemment. Ces résultats justifient l'extension de cette famille de composés. Le schéma 2 rapporte les molécules synthétisées (série A) en jouant sur la nature des radicaux aromatiques terminaux. Ces substituants ont été choisis en raison, soit de leur fonctionnalité chimique afin de permettre un greffage ultérieur sur une chaîne polymère, soit de leur caractère donneur ou accepteur afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la nature des mésophases et les propriétés d'absorption ou d'émission des composés.

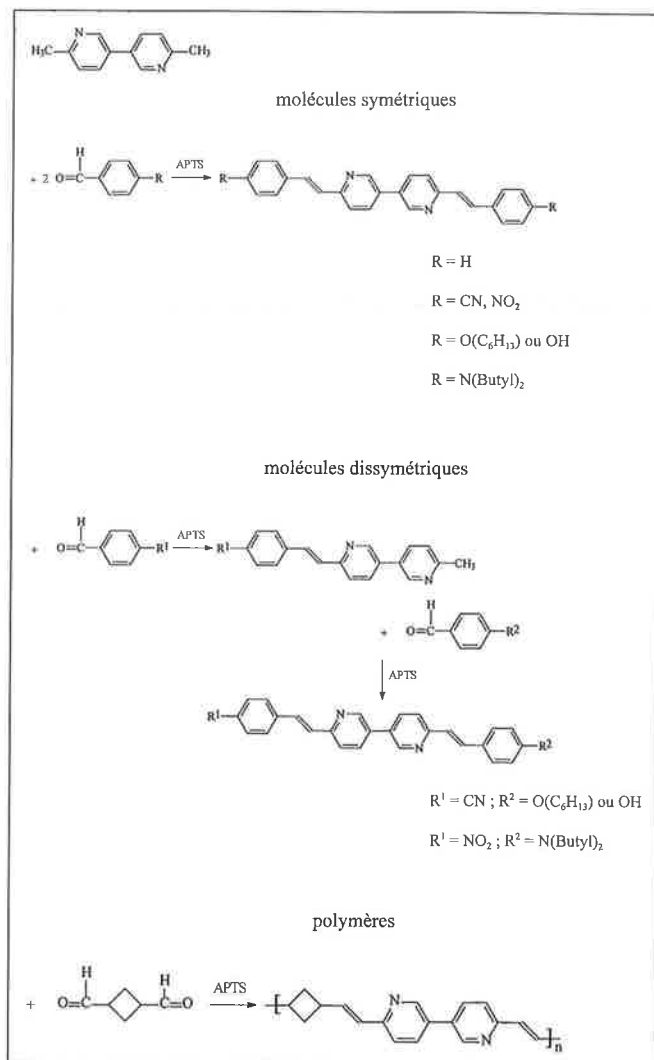
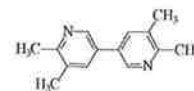


Schéma 2.

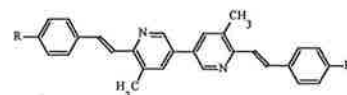
Par ailleurs, l'emploi de dialdéhydes permet l'incorporation de telles structures à base de 3,3'-bipyridine au sein de chaînes polymères. Suivant la structure, conjuguée ou non, du dialdéhyde, la délocalisation s'étend sur l'ensemble de la macromolécule, ou bien est interrompue et reste limitée au chromophore.

A titre de comparaison, les mêmes condensations ont été réalisées à partir de :

- la 5,5',6,6'-tétraméthyl-3,3'-bipyridine (série B),

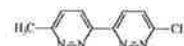


conduisant à des composés du type :



Il s'agit dans ce cas de déstabiliser les mésophases par l'introduction des groupements méthyle latéraux ;

- la 6,6'-diméthyl-bipyridazine :



La présence des 2 azotes supplémentaires en α de la liaison intercycles permet la complexation d'ions de métaux

lourds, et ouvre la voie à une modification des propriétés électroniques par association avec une gamme de cations métalliques.

Propriétés des molécules

Les résultats présentés [16 c, d] concernent d'une part la caractérisation (mésomorphie, propriétés optiques et électrochimiques) des composés précédemment définis, d'autre part leurs domaines potentiels d'application en optoélectronique répertoriés à l'heure actuelle (optique non linéaire quadratique et cubique, électroluminescence).

Mésomorphie

Comme le montrent les résultats reportés dans le *tableau III*, le caractère mésogène thermotrope est mis en évidence pour l'ensemble des composés de la série A ; pour les composés de la série B, on constate un abaissement de la température d'isotropisation et d'apparition de la phase nématique, ainsi que la perte des phases smectiques, voire l'absence de mésomorphie pour les composés B1 et B2. Il est à noter que l'orientation des chromophores greffés sur une chaîne polymère nécessite que cette opération soit réalisée dans l'état

nématique ; en conséquence, abaisser la température d'apparition de la phase nématique du chromophore est un facteur favorable à l'abaissement de celle du polymère, induisant par là-même une facilité de mise en œuvre : cet avantage sera démontré ultérieurement dans le cas d'un composé dérivé de B5.

Propriétés optiques

Les résultats obtenus en solution sont reportés dans le *tableau IV*. Il ressort que les composés absorbent dans l'UV, émettent dans le bleu et possèdent des rendements de fluorescence élevés. L'introduction du groupe méthyle latéral (série B) n'introduit pas de différence significative, au niveau des propriétés optiques, par rapport aux composés de la série A. De plus, les composés A5 et A7 sont bien des molécules à transfert de charge intramoléculaire comme le montre le déplacement important du maximum d'émission en fonction de la polarité des solvants.

Concernant l'optique non linéaire, les caractérisations en cours montrent qu'il est possible d'accéder à des valeurs de $\mu\beta(0)$ pouvant atteindre $1\ 000 \cdot 10^{-48}$ ues, suivant les groupements donneurs et attracteurs, tout en conservant ou non le caractère mésomorphe des chromophores (composés A5, 7 et 8).

Tableau III - Propriétés mésomorphes des composés A1-5, B1-5.
K : cristal ; Si : phase smectique de type i ; N : phase nématique ; I : liquide isotrope.

Composé	Température de transition (°C)						
	Cristal	Smectique				Nématique	Isotrope
		K	S _F	S _B	S _C		
A1 	•				240 •	283 •	315 •
B1 	•						211 •
A2 	•					263 •	291 •
B2 	•						175 •
A4 	•	164 •		204 •	251 •		> 315 a) •
B4 	•					130 •	174 •
A5 	•		121 •		185-205 •	234 •	302 •
B5 	•					176 •	232 •

Tableau IV - Propriétés optiques, en solution, des composés A1, A3-8 et B1.

Composé	Absorption	Émission		
	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	θ_f (%)	
A1		355	405	62
B1		364	415	58
A3		365	416	72
A4		373	434	27
A6		417	520	90
A5		371	513 solvatochromie	50
A7		409	632 solvatochromie	80
A8		430		0

Propriétés électrochimiques

En vue d'une utilisation des molécules fluorescentes comme couche émissive au sein d'une diode électroluminescente, les potentiels d'oxydation (E°_{ox}) et de réduction (E°_{red}) de ces composés ont été mesurés. En effet, ces grandeurs sont corrélées au potentiel d'ionisation (PI) et à l'affinité électronique (ΔE) respectivement : dans le cas d'une électrode au calomel, $PI = -4,8 - E^{\circ}_{ox}$ et $\Delta E = -4,8 - E^{\circ}_{red}$. La détermination de l'affinité électronique permet donc de valider l'hypothèse à l'origine du choix des composés hétérocycliques azotés d'une part, et de choisir la nature de l'électrode injectrice des électrons d'autre part. De plus, ces données, corrélables aux mesures d'optique linéaire, permettent également d'accéder à la valeur du gap électronique (ΔE_g) : $\Delta E_g = E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red}$.

Les voltammogrammes typiques reportés sur la figure 1a montrent que les molécules présentent deux vagues réversibles en réduction, permettant de mesurer E°_{red1} et E°_{red2} . Ces mesures démontrent que les molécules présentent une affinité électronique élevée (de l'ordre de $-3,1$ eV). Cela permet d'utiliser des électrodes à travail de sortie suffisamment élevé pour être stables à l'air, comme l'aluminium ($-4,2$ eV). De plus, dans le cas des molécules symétriques, il est possible de mettre en évidence l'influence des substitutions (terminales et/ou latérales) sur l'affinité électronique (figure 1b). La corrélation obtenue devrait permettre d'aider au choix des

substituants en vue de régler l'affinité électronique.

De la molécule aux matériaux et à leurs applications

ONL quadratique

Notre but consiste à démontrer l'intérêt pour l'optique non linéaire quadratique de polymères incluant des chromophores de type cristal liquide, en suivant une démarche originale et complémentaire par rapport à celle décrite dans la littérature [10b]. Dans ce dernier cas, l'apport du caractère cristal liquide avait été démontré en comparant les propriétés en ONL quadratique d'un polymère cristal liquide et d'un polymère isotrope de structure chimique comparable, porteurs du même chromophore.

Dans notre cas, la démonstration est réalisée en greffant sur une chaîne polymère fonctionnelle à température de transition vitreuse (T_g) peu élevée (poly-épichlorhydrine par exemple) :

– d'une part, un chromophore « push-pull » et mésomorphe, afin d'obtenir un polymère cristal liquide,

– d'autre part, un chromophore dérivé du précédent, et modifié judicieusement de façon à conserver les propriétés en ONL tout en supprimant la mésomorphie, afin d'obtenir un polymère non cristal liquide.

Des polymères ont été synthétisés suivant le schéma 3, pour différents taux de greffage (20 à 80 %) :

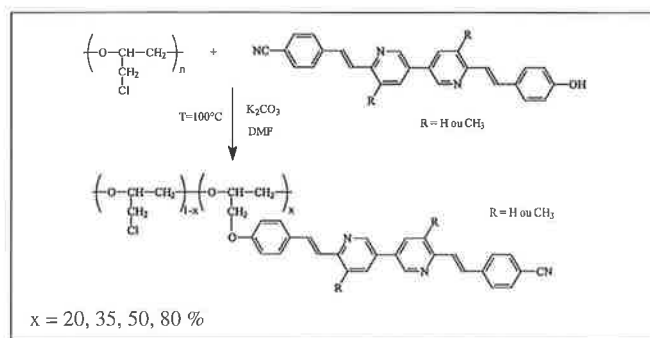


Schéma 3.

De l'analyse des structures par rayons-X et de l'examen des textures, il ressort que les polymères incluant le chromophore issu de la série A sont smectiques, ceux incluant le chromophore issu de la série B sont nématiques. Cette mésophase apparaît à plus basse température et est plus fluide. Ces facteurs doivent favoriser l'orientation ultérieure sous champ électrique des matériaux incluant les chromophores de type B (travail en cours).

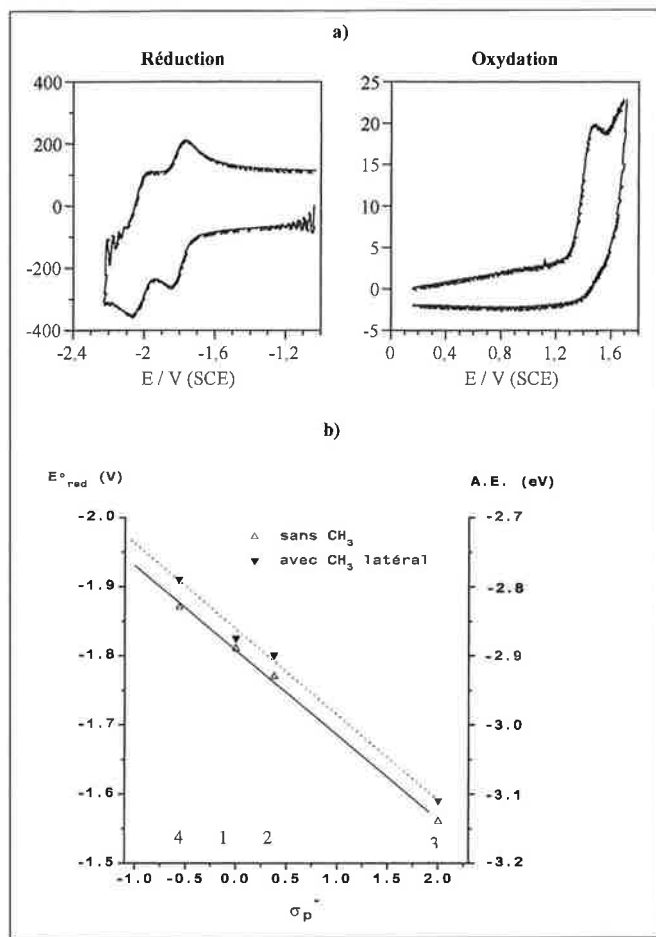


Figure 1 - a) Voltammogrammes du composé A1 dans une solution toluène/acétonitrile (50/50 v/v) ; b) Variation du potentiel de réduction (E°_{red}) et de l'affinité électronique (ΔE) en fonction du paramètre de Hammett σ_p , pour les composés symétriques des séries A et B. Les chiffres 1 à 4 correspondent aux substituants terminaux (cf. tableaux III et IV).

ONL cubique ; effet Kerr

La principale application visée ici est la réalisation de portes optiques pour des dispositifs de commutation tout optique (encadré 8). Dans cette partie a été testée l'application potentielle de nos composés pour l'effet Kerr optique ultra-rapide. Il s'agit d'un effet non linéaire du troisième ordre : un faisceau optique intense modifie l'indice n du milieu qu'il traverse, suivant une loi du type :

$$n = n_0 + n_2 I$$

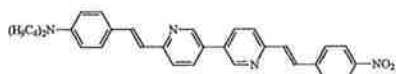
où I est l'intensité de l'impulsion laser, n_0 et n_2 les indices linéaires et non linéaires du milieu respectivement. L'expression de l'indice de réfraction non linéaire est :

$$n_2 = \frac{3}{4\epsilon_0 c n_0^2} \sum e \{ \chi^3(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \}$$

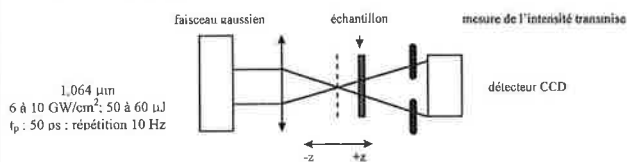
où χ^3 est la susceptibilité du troisième ordre. Le signe et la valeur de n_2 sont obtenus par la méthode de Z-scan [18].

En l'absence de modèles bien établis permettant de prévoir la structure des molécules actives pour ce processus, nous avons testé, entre autres, les composés suivants :

A8



(a) le schéma du dispositif expérimental de la mesure dite Z-scan est le suivant :



L'échantillon dont on fait varier la position, suivant l'axe z, de part et d'autre du foyer de la lentille, est assimilable lui-même à une lentille mince :

- $n_2 < 0 \Rightarrow$ lentille divergente
- $n_2 > 0 \Rightarrow$ lentille convergente

L'étude des variations de l'énergie transmise en champ lointain permet de déterminer la valeur et le signe de l'indice Kerr du composé.

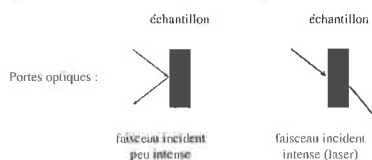
Les composés testés sont caractérisés par leur figure de mérite, dont les expressions valent :

$$W = n_2 I / \alpha \lambda$$

$$T = \lambda \beta / n_2$$

où α et β sont respectivement les absorptions à 1 et 2 photons.

(b) Pour l'application visée – portes optiques –,

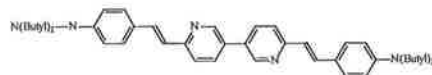


on recherche des valeurs de n_2 et β telles que : $W \gg 1$ et $T \ll 1$

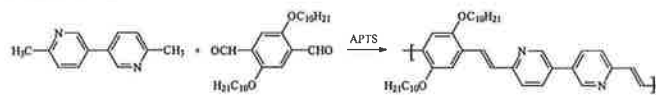
Encadré 8 - Optique non linéaire du troisième ordre :

- a) principe de la mesure Z-scan et grandeurs accessibles ;
- b) application aux portes optiques.

A6



oligomères



Les résultats, obtenus en solution, sont reportés dans le tableau V, le sulfure de carbone étant la référence. Il ressort que le composé de type « push-pull » (A8) présente une absorption à deux photons trop importante qui est défavorable pour l'application envisagée. En revanche, les oligomères et la molécule symétrique semblent être particulièrement intéressants.

Tableau V - Longueur d'onde d'absorption (λ), indice non linéaire (n_2), coefficient d'absorption à deux photons (β) et figures de mérite déterminées par Z-scan, en solution.

Composés	λ_{max} (nm)	n_2 relatif (%)	β (10^{-14} m/W)	T (10^{-2})
CS ₂	...	100	négligeable	< 0.2
A8	430	12	1 000	2 500
A6	435	10	négligeable	< 2,4
oligomères	425	17	négligeable	< 1,4

Le travail actuellement en cours porte sur :
 – la compréhension des relations structure/propriétés électroniques,
 – la réalisation et la caractérisation de films élaborés soit à partir des oligomères, soit à partir de polymères (linéaires ou greffés) incluant une molécule fonctionnalisée dérivée du composé symétrique.

Diodes électroluminescentes

Sur la base des informations acquises précédemment en électrochimie (potentiels d'oxydation et de réduction), la réalisation de diodes a pu être envisagée.

Une première diode a été élaborée à partir de molécules parmi celles décrites précédemment, la couche active étant déposée par évaporation. A titre d'exemple, la molécule A3 a été utilisée. Compte tenu de problèmes liés à la recristallisation, une couche de protection à chaque interface a été introduite, comme indiqué sur le schéma 4 :

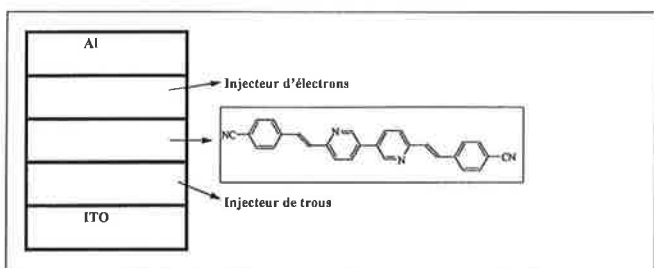


Schéma 4 - Architecture de la DEL réalisée à partir du composé A3.

La longueur d'onde d'émission est de l'ordre de 500 nm ; les caractéristiques courant-tension obtenues sont satisfaisantes comme le démontrent les courbes reportées dans la figure 2, et le rendement correct.

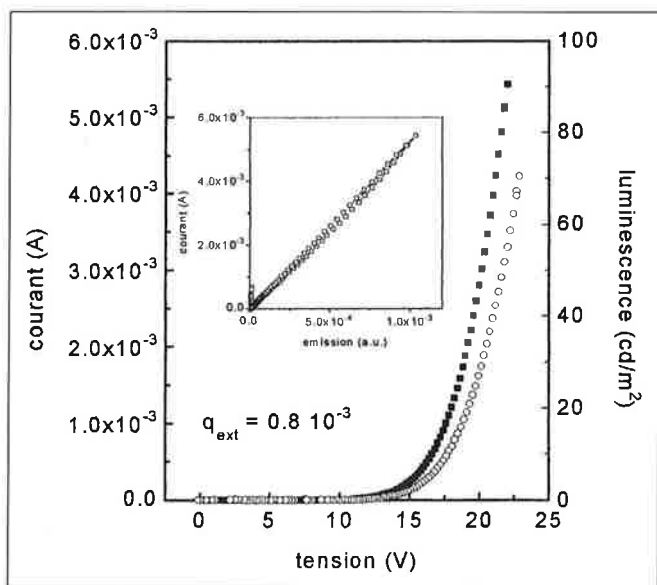


Figure 2 - Caractéristique courant-tension de la diode réalisée avec le composé A3.

Toutefois, afin de pallier les inconvénients liés à la recristallisation et s'affranchir des couches intermédiaires, une diode a été réalisée à partir d'un oligomère selon l'architecture reportée sur le schéma 5 :

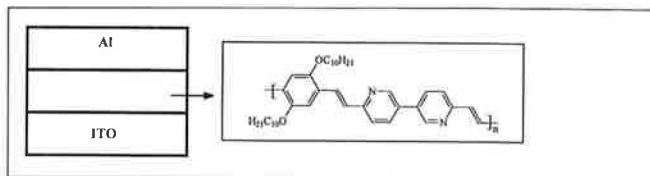
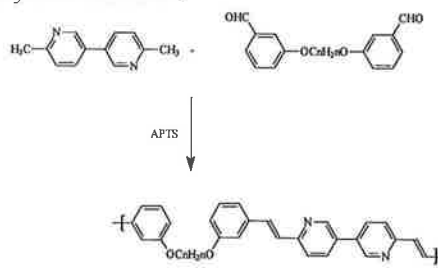


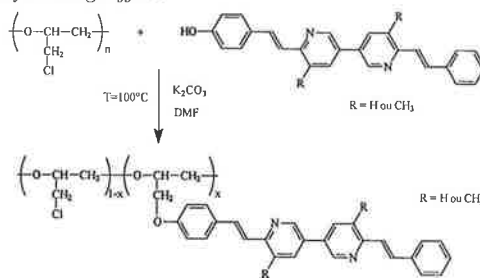
Schéma 5 - Architecture de la DEL réalisée à partir des oligomères.

Le dialdéhyde utilisé contribuant à l'extension de la longueur de conjugaison, la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le rouge ; pour revenir à une émission plus proche du bleu, les polymères suivants ont été synthétisés à partir de dialdéhydes non conjugués, limitant ainsi la longueur de conjugaison à celle du chromophore :

polymère linéaire :



polymère greffé :



On constate expérimentalement que les spectres d'émission sont bien décalés vers les faibles longueurs d'onde ; les dispositifs restent, à ce jour, à élaborer et à tester.

Conclusions et perspectives

La stratégie de synthèse suivie, conçue à partir du précurseur 6,6'-diméthyl-3,3'-bipyridine (ou de composés analogues), conduit à une famille de chromophores originaux par le fait qu'ils allient :

- structure conjuguée,
- mésomorphie,
- photoluminescence,
- affinité électronique élevée,

et ouvrent par là-même, la voie à une large gamme d'applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Outre la compréhension de l'origine de ces propriétés, les travaux actuels portent sur la réalisation de dispositifs qui exploitent séparément ou simultanément ces caractéristiques :

- optique non linéaire du deuxième ordre,
- optique non linéaire du troisième ordre,
- électroluminescence.

Enfin, la fonctionnalisation de ces composés en vue de la réalisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques est en cours.

Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement pour leurs conseils et leur aide C. Noël (ESPCI), B. Bloch et C. Cavalli (ONERA). Je remercie pour sa contribution N. Lemaître (doctorant ONERA).

J'exprime également toute ma reconnaissance aux personnes avec lesquelles il m'a été donné de coopérer au cours de ce travail : P. Hapiot (université D. Diderot ; électrochimie), N. Guillou (université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines ; diffraction des RX), P. Vallat et V. Wintgens (CNRS Thiais ; fluorescence), J. Zyss et I. Ledoux (ENS Cachan ; caractérisations ONL quadratique), F. Chérioux et H. Maillotte (université de Besançon ; caractérisations ONL cubique), L. Zuppiroli et W. Bacsá (EPF Lausanne ; électroluminescence).

Références

- [1] Brédas J.L., *Science*, **1994**, 263, p. 487.
- [2] Prasad P.N., Williams D.J., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley, New York, **1991**.
- [3] Nalwa H.S., Miyata S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, C.R.C. Press, **1997**.
- [4] (a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Eds. D. S. Chemla, J. Zyss, Academic Press, New York **1987** ; (b) *Molecular Non Linear Optics : Materials, Physics and Devices*, Ed. J. Zyss, Academic Press, Boston **1993**.
- [5] Oudar J.L., Chemla D.S., *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, p. 2664.
- [6] (a) Marder S.R., Beratan D.N., Cheng L.T., *Science*, **1991**, p. 103 ; (b) Gorman C.B., Marder S.R., *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, **1993**, 90, p. 11297 ; (c) Marder S.R., Cheng L.-T., Tiemann B.G., Friedli A.C., Blanchard-Desce M., Perry J.W., Skindhoj J., *Science*, **1994**, 263, p. 511 ; (d) Marder S.R., Kippelen B., Jen A.K.Y., Peyghambarian N., *Science*, **1997**, 388, p. 845.
- [7] Rao V.P., Jen A.K.Y., Wong K.Y., Drost K.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, p. 1118.
- [8] (a) Zyss J., Ledoux I., *Chem. Rev.*, **1994**, 97, p. 77 ; (b) Dhenaut C., Ledoux I., Samuel D. W., Zyss J., Bourgault M., Le Bozec H., *Nature*, **1995**, 374, p. 339 ; (c) Fiorini C., Charra F., Nunzi J.-M., Samuel D.W., Zyss J., *Opt. Lett.*, **1995**, 20, p. 2469.
- [9] (a) Meredith G.R., Van Dusen J.G., Williams D.J., *Macromolecules*, **1982**, 15, p.1385 ; (b) Singer K.D., Kuzyk M.G., Sohn J.E., *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, **1987**, 4, p. 968 ; (c) Van der Vorst C.P.J.M., Picken S.J., *Proc. SPIE*, **1987**, 866, p. 99 ; (d) Van der Vorst C.P.J.M., Picken S.J., *J. Opt. Soc. Am.*, **1990**, B7, p. 320.
- [10] (a) Gonin D., Noël C., Le Borgne A., Gadret G., Kajzar F., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1992**, 13, p. 537 ; (b) Gonin D., thèse de l'Université Paris VI, **1994** ; (c) Gonin D., Guichard B., Noël C., Kajzar F., in *Polymers and Other Advanced Materials : Emerging Technologies and Business Opportunities*, ed. Prasad, P.N. et al., Plenum Press, New York, **1995**, p. 465-483 ; (d) Gonin D., Guichard B., Large M., Dantas De Morais T., Noël C., Kajzar F., *J. of Nonlinear Optical Physics and Materials*, **1996**, 5, p. 735 ; (e) Dubois J.C., Le Barny P., Mauzac M., Noël C., *Acta Polymer.*, **1997**, 48, p. 47 ; (f) Gangadhara S.P., Noël C., Reyx D., Kajzar F., *J. Pol. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **1999**, 73, p. 513.
- [11] Lebeau B., Brasselet S., Zyss J., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, p. 1012.
- [12] Prasad P.N., Reinhardt B.A., *Chem. Mater.*, **1990**, 2, p. 660.
- [13] Marder S.R., Torruellas W.E., Blanchard-Desce M., Ricci V., Stegeman G.I., Gilmour S., Brédas J.L., Li J., Bublitz G.U., Boxer S.G., *Science*, **1997**, 276, p. 1233.
- [14] François B., *L'Actualité Chimique*, juin **1999**, p. 5.
- [15] (a) Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 402 ; (b) Brédas J.L., Heeger A.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, p. 507.
- [16] (a) Attias A.-J., Cavalli C., Bloch B., *Brevet 96 12 066*, **1996**, Composés organiques conjugués, procédé de préparation, matériaux en dérivant, utilisation dans des dispositifs électroniques, optoélectroniques, optiques non linéaires et électro-optiques ; (b) Attias A.-J., Cavalli C., Bloch B., *J. Chim. Phys.*, **1998**, 95 (6), p. 1319 ; (c) Attias A.-J., Cavalli C., Bloch B., Noël C., Guillou N., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, p. 2057 ; (d) Attias A.-J., Hapiot P., Valat P., Wintgens V., *Chem. Mater.*, **2000**, sous presse.
- [17] Brédas J.L., communication personnelle.
- [18] Marcano A.O., Maillotte H., Gindre D., Métin D., *Optics Letters*, **1996**, 21, p. 101.