

Les aventures d'un chimiste ordinaire en photonique moléculaire

Il y a 25 ans, on découvrait le POM et le NPP, matériaux organiques doubleurs de fréquence laser

Jean-François Nicoud

Cet article est inspiré de la conférence donnée par l'auteur à l'École Normale Supérieure de Cachan à l'occasion du colloque inaugural de l'Institut d'Alembert « Photonique et biophotonique moléculaires », le 20 juin 2003.

Résumé

L'auteur, chimiste de formation, décrit les débuts de sa carrière de chercheur qui l'amènent à se spécialiser en photonique moléculaire : Collège de France où il côtoya Jean Jacques, puis Université d'Orsay où il participa aux travaux sur la synthèse asymétrique photochimique d'hélicènes par la lumière circulairement polarisée, sous la direction d'Henri Kagan. De là est né un intérêt pour les matériaux et molécules à structure hélicoïdale et leur possible rôle en optique non-linéaire (ONL). Un stage post-doctoral au sein des laboratoires du Centre National d'Études des Télécommunications l'amène alors à étudier les matériaux organiques ONL. Il s'agissait de rechercher des molécules organiques hyperpolarisables performantes, pouvant conduire notamment à des matériaux doubleurs de fréquence laser par génération de second harmonique. La maîtrise de la non-centrosymétrie dans l'état solide organique, associée à une orientation optimisée des chromophores hyperpolarisables, était dès lors le but des recherches en ingénierie cristalline. Cela a abouti à la découverte du POM, dérivé nitré de pyridine-N-oxyde, qui présente la particularité d'avoir un moment dipolaire quasi nul sensé favoriser l'empilement non-centrosymétrique dans le cristal, ce qui fut effectivement le cas. Le POM fut ainsi l'un des premiers matériaux organiques ONL spécifiquement conçu pour le doublement de fréquence laser. Les travaux se sont poursuivis en exploitant la chiralité moléculaire comme inducteur de non-centrosymétrie. Associée à une reconnaissance moléculaire par liaison hydrogène, cela a conduit à la découverte du NPP (N-4-nitrophénylprolinol), matériau doubleur de fréquence bien plus performant que le POM. Le cheminement qui aboutit à l'introduction du groupe hydroxy dans ces molécules ONL est décrit. Découverts il y a 25 ans, POM et NPP ont donné le coup d'envoi à des recherches de plus en plus sophistiquées sur les molécules et matériaux à propriétés photoniques spécifiques, pour lesquelles la collaboration entre chimistes moléculaires et physiciens s'est révélée très féconde.

Mots-clés

Optique non-linéaire, hyperpolarisabilité, doublement de fréquence, génération de second harmonique, ingénierie cristalline, non-centrosymétrie.

Abstract

The adventures of a common chemist in molecular photonics. 25 years ago, POM and NPP were discovered as organic materials for laser frequency doubling

The author, educated in chemistry, describes his career beginnings as researcher which led him to the specialization in molecular photonics: College de France where he kept close to Jean Jacques, then Orsay University where he participated to the works on the photochemical asymmetric synthesis of helicenes by using circularly polarized light, under the supervision of Henri Kagan. From that has emerged an interest for materials and molecules having a helicoidal structure, and their possible role in nonlinear optics (NLO). A post-doctoral stay in the research laboratories of the Centre National d'Études des Télécommunications led him then to study NLO organic materials. The question was the search of efficient hyperpolarizable organic molecules for laser frequency doubling materials by second harmonic generation. The control of non-centrosymmetry in the organic solid state, together with an optimized orientation of the hyperpolarizable chromophores was then the aim of researches in crystal engineering. After some trial and error this led to the discovery of POM, nitro derivative of pyridine-N-oxide which presents the specificity of having a nearly zero dipole moment; this was supposed to favor an acentric molecular packing in the crystal, which did occur. Thus POM was one of the first NLO organic materials specifically conceived for laser frequency doubling. Works have been carried on by using molecular chirality as an inductor of non-centrosymmetry. Together with molecular recognition by hydrogen bonding this has led to the discovery of NPP (N-4-nitrophenylprolinol), frequency doubling material much more efficient than POM. The story of the introduction of the hydroxy group in the NLO molecule is specifically emphasized. Discovered 25 years ago, POM and NPP have given the kickoff to more and more sophisticated researches on molecules and materials with specific photonic properties, for which the collaboration between molecular chemists and physicists has revealed very fruitful.

Keywords

Nonlinear optics, hyperpolarizability, frequency doubling, second harmonic generation, crystal engineering, noncentrosymmetry.

Glossaire

2,4-DNA	2,4-dinitroaniline.
4NPO	4-nitropyridine-N-oxyde (voir figure 14).
4NQO	4-nitroquinoline-N-oxyde.
CMONS	Idem au MONS avec un cyano sur la double liaison (voir figure 26).
EFISH	« Electric Field Induced Second Harmonic » (voir [18]).
KDP	Hydrogénophosphate de potassium.
LCP	Lumière circulairement polarisée.
MAP	Dérivé de l'ester méthylique de la L-alanine.
MNA	2-méthyl-4-nitroaniline (voir figure 19).
MMONS	Idem au MONS avec groupe méthyle en position ortho du donneur méthoxy (voir figure 26).
MONS	4-méthoxy-4'-nitrostilbène (voir figure 26).
MTSPS	(voir figure 26).
NPP	Nitrophénylprolinol (voir figure 23).
ONL	Optique non-linéaire.
OPO	Oscillateur paramétrique optique (laser à longueur d'onde accordable).
pNA	Para-nitroaniline (voir figure 19).
POM	3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde (voir figure 20).
Test SHG	Expérience de génération de second harmonique sur poudre cristalline.

Itinéraire d'un débutant

Pour commencer, je dois justifier ce titre : un « chimiste ordinaire », pourquoi donc ? On pourrait penser « Ah oui, c'est qu'il ne doit pas être un chimiste extraordinaire ! Mais alors, que sont ces aventures qu'il veut nous raconter ? ». Oui, ça pourrait être ça..., mais ça ne l'est pas ! En fait, c'est un signe d'admiration envers Jean Jacques, très grand chimiste récemment disparu. Je l'ai côtoyé lors de mes premiers pas en recherche puisque à ma sortie de l'ENSCP (l'École Nationale Supérieure de Chimie, Paris), j'ai rejoint le laboratoire d'Henri Kagan, alors sous-directeur du Laboratoire de chimie organique des hormones au Collège de France, laboratoire dirigé par Alain Horeau, autre grand personnage de la chimie. Jean Jacques occupait l'un des cinq étages du grand bâtiment de chimie place Marcellin Berthelot, en plein centre du quartier latin à Paris.

A peu près au même moment, Kagan était nommé professeur à l'Université d'Orsay, et j'y étais moi-même recruté comme assistant tout en commençant mon DEA et ma thèse (je précise cela pour montrer aux jeunes d'aujourd'hui combien les choses ont changé en matière de recrutement : j'ai été recruté dans l'enseignement supérieur avec un simple diplôme d'ingénieur en poche, et en même temps je commençais mon DEA. A l'époque on ne faisait pas de DEA en 3^e année de grande école, il fallait attendre l'année suivante). J'ai donc fait mes premières manip de chercheur au Collège de France, puis j'ai suivi mon directeur de thèse à Orsay dans son nouveau laboratoire. Pendant l'installation du laboratoire orcéen, je revenais souvent à celui du 5^e étage au Collège de France et en discutant avec les uns et les autres, j'apprenais petit à petit le parcours scientifique de Jean Jacques, et lorsque je le croisais en descendant à la bibliothèque, le jeune chercheur débutant que j'étais était très impressionné (j'avais 23 ans). Je me suis dit tout de suite : « voilà, ça doit être ça être savant ». Jean Jacques a été le directeur de thèse de mon directeur de thèse Henri Kagan. Il était en quelque sorte mon « grand-père scientifique ». A ma connaissance, il a été le seul grand chimiste qui ait écrit des livres « grand public » pour faire partager sa passion de la recherche. Ces livres, je les ai

dévorés dès leur parution. Le plus célèbre est intitulé **Les confessions d'un chimiste ordinaire** [1].

Et voilà ! Vous avez compris le pourquoi de mon titre : c'est un clin d'œil d'admiration envers un grand chimiste. Le livre fourmille d'anecdotes et de réflexions très pertinentes, dont une qui me plaît particulièrement et que je livre ici, en pensant surtout aux jeunes désirant s'orienter vers une carrière de chercheur : « *Cherchez et vous trouverez... autre chose* ». Au premier abord, on peut le prendre pour une boutade, mais je suis sûr que tous ceux qui ont pas mal d'années d'expérience derrière eux seront d'accord.



Figure 1 - *Les Confessions d'un chimiste ordinaire* et *La molécule et son double* [1] de Jean Jacques (1917-2001).

Questions de symétrie

J'arrive donc, jeune enseignant-chercheur, dans des locaux vides à l'Université d'Orsay où avec deux autres collègues fraîchement recrutés eux aussi, nous avons la charge d'installer le Laboratoire de synthèse asymétrique fondé par Henri Kagan, tout en faisant nos services complets d'enseignement. Il y avait à cette époque un projet ambitieux pour faire « démarrer » le laboratoire d'Orsay, qui m'émoustillait beaucoup. La question à traiter était formulée ainsi : « **Est-il possible de réaliser une synthèse asymétrique sans utiliser de réactifs, catalyseurs ou espèces chirales non racémiques dans le milieu réactionnel ?** ». En d'autres termes : « **Est-ce que l'on peut induire de la chiralité moléculaire sans induction ni catalyse asymétrique ?** ».

La question avait déjà titillé de grands savants dès le XIX^e siècle : Louis Pasteur et Pierre Curie, entre autres, s'étaient penchés dessus. Pasteur croyait que la chiralité des systèmes vivants était une conséquence de la dissymétrie de l'Univers, et dès 1883, il proposait de réaliser des expériences de synthèse asymétrique en utilisant des milieux dissymétriques (figure 2) [2].

Photochimie par la lumière circulairement polarisée (LCP)

Ces idées étaient reprises par les deux pionniers de la stéréochimie moderne, Le Bel [3] et Van't Hoff [4], qui proposèrent indépendamment l'utilisation de la lumière circulairement polarisée... (on commence à voir apparaître des photons dans cette histoire, je rassure les lecteurs, la photonique n'est plus très loin !) (figure 3).



Figure 2 - Louis Pasteur (1822-1895) : « La vie est fonction de la dissymétrie de l'Univers ».

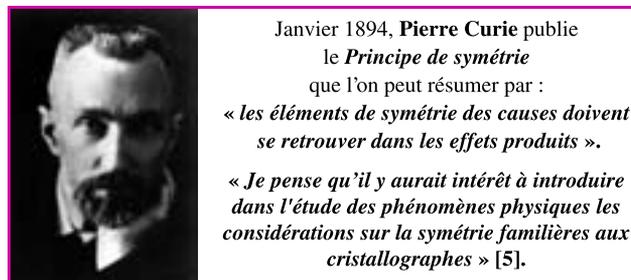


Figure 4 - Pierre Curie (1859-1906) : « C'est la dissymétrie qui crée le phénomène ».



Figure 3 - Joseph Achille Le Bel (1847-1930) (à gauche) et Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911) : les fondateurs de la stéréochimie moderne.

Ils n'ont pas réussi, mais on peut le comprendre étant donné les moyens expérimentaux rudimentaires de l'époque. De plus, Pasteur s'est trompé dans ses expériences, en essayant – naïvement peut-on dire maintenant – de faire de la synthèse asymétrique en présence d'un champ magnétique et d'un mouvement circulaire. Ça ne pouvait pas marcher !

C'est Pierre Curie qui a remis de l'ordre dans les idées, en travaillant beaucoup sur les problèmes de symétrie durant les années 1890 [5]. Il a, entre autres, défini clairement la nature des agents physiques dissymétriques pouvant conduire à une synthèse asymétrique. C'est ce que l'on appelle depuis « le principe de symétrie de Curie » [6]. Tout d'abord, ces agents physiques doivent être dépourvus de la symétrie de réflexion. Ils doivent bien entendu intervenir directement dans la réaction chimique mise en jeu, qui n'aurait donc pas lieu en leur absence. Et l'on retrouve naturellement l'usage de la lumière circulairement polarisée dans les propositions de Pierre Curie (figure 4).

Synthèse asymétrique d'hélicènes par LCP

Alors, lorsque à Orsay, dans le Laboratoire de synthèse asymétrique nouveau-né, il a été question de réaliser expérimentalement une synthèse asymétrique absolue, Henri Kagan a proposé de tester une synthèse asymétrique photochimique utilisant la lumière circulairement polarisée comme agent physique chiral induisant la chiralité dans la molécule finale.

Il y avait cependant un petit problème : le moyen le plus commode de mesurer l'efficacité d'une synthèse

asymétrique était encore à l'époque la mesure du pouvoir rotatoire du produit final en solution. La bonne vieille méthode du polarimètre ! Mais comment mettre en évidence une synthèse asymétrique si le produit de réaction présente un faible pouvoir rotatoire spécifique (le fameux $[\alpha]_D$) ? Heureusement, et à double titre comme nous le verrons tout de suite après, en cette fin de décennie 1960, un laboratoire belge, celui du professeur Martin à Bruxelles, avait mis au point des synthèses très efficaces de produits très originaux pour l'époque (un peu l'équivalent des fullerènes des années 1990) : c'étaient les hélicènes. Les hélicènes sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques à noyaux benzéniques accolés par un côté qui s'enroulent en hélices. A partir de six noyaux – l'hexahélicène – ça fait un tour, et Martin avait réussi à l'époque une synthèse jusqu'à plus de deux tours avec le [13]-hélicène [7]. Ces produits hélicoïdaux sont intrinsèquement chiraux (il n'y a pas de centre stéréogénique, comme on dit maintenant ; à l'époque, je disais qu'il n'y avait pas de carbone asymétrique). Ces hélicènes ont été dédoublés et ils présentent des pouvoirs rotatoires gigantesques ! (figure 5).

Pour le nonahélicène par exemple, l' $[\alpha]_D$ est de 15 000 [8] ! Et les autres hélicènes plus courts ont des pouvoirs rotatoires spécifiques du même ordre de grandeur. C'étaient donc des produits de choix pour réaliser ce projet, car d'une part ils étaient obtenus par des réactions photochimiques

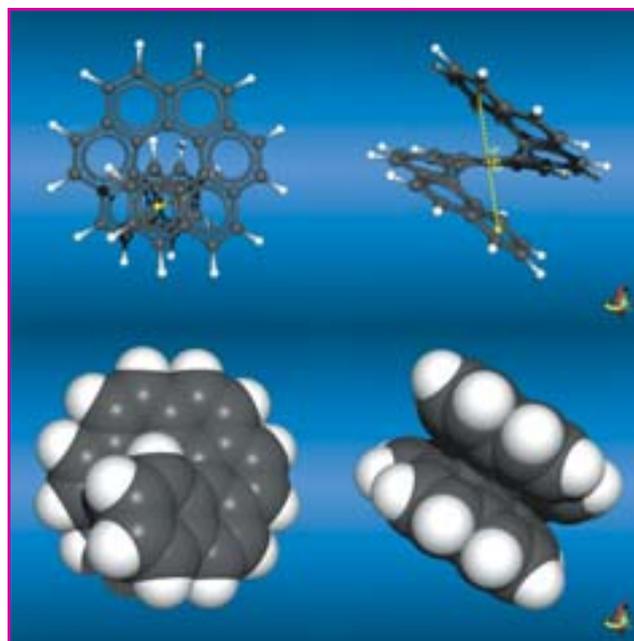


Figure 5 - Modèles moléculaires de l'octahélicène.

(la photocyclisation d'un diaryl-éthylène), et qui plus est, on pouvait mettre en évidence un très faible excès énantiomérique.

De plus, nous pensions que travailler sur des structures hélicoïdales avec de la lumière circulairement polarisée devait conduire au succès. Nous avons même fait une publication dans ce sens à l'époque dans les *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences* [9] (je me demande encore aujourd'hui combien de chercheurs ont lu ce papier (figure 6).

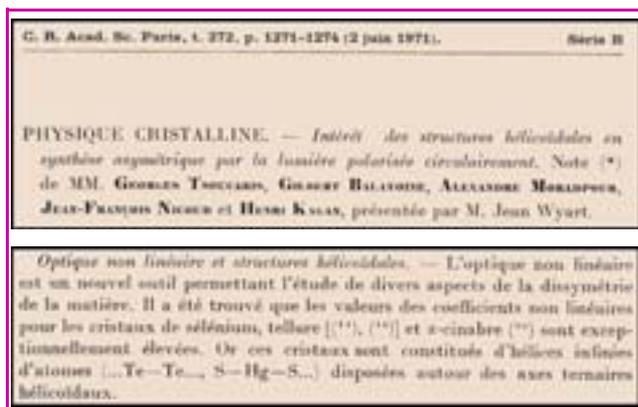


Figure 6 - Intérêt des structures hélicoïdales en synthèse asymétrique par la lumière circulairement polarisée... et en optique non-linéaire [9] !

Et voilà comment, sous l'impulsion d'Henri Kagan, nous nous sommes retrouvés à trois jeunes doctorants à travailler sur ce problème. Nous avons décidé de tenter des synthèses asymétriques d'hélicènes en photocyclisant des diaryl-éthylènes par de la lumière circulairement polarisée (LCP). En s'y mettant à plusieurs, l'entreprise s'est rapidement révélée un succès (figure 7) ! Nous avons réalisé la première synthèse asymétrique significative à l'aide de lumière circulairement polarisée. Le premier article a été publié dans le *Journal of the American Chemical Society* en 1971 [10], avant celui des *Comptes-Rendus de l'Académie des*

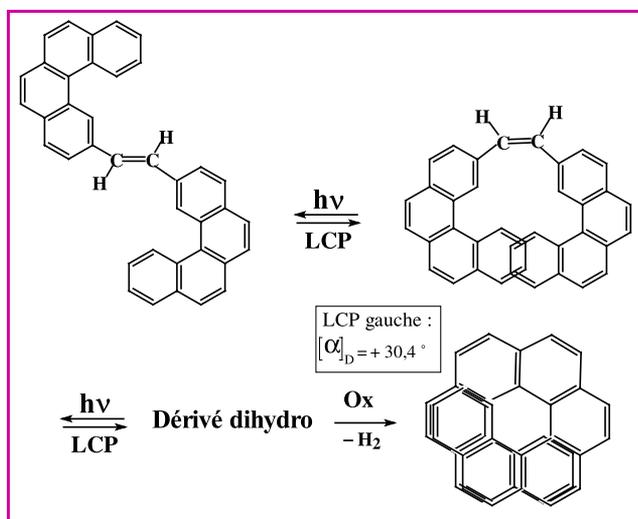


Figure 7 - Synthèse asymétrique photochimique par la lumière circulairement polarisée. Photocyclisation d'un diaryl-éthylène en nonhélicène non racémique [10].

Sciences cité précédemment. Les deux collègues engagés avec moi dans le projet que j'appellerais « projet LCP », ont continué leur thèse pendant que j'effectuais mon service militaire comme enseignant en coopération [11]. Après deux ans d'absence, je suis revenu à Orsay pour terminer ma thèse en reprenant les photocyclisations en lumière circulairement polarisée qui m'attendaient.

Structures hélicoïdales et optique non-linéaire

Mon directeur de thèse Henri Kagan était en relation avec un cristallographe, Georges Tsoucaris, lui-même en relation avec Jean Jerphagnon, un physicien travaillant dans les laboratoires du Centre National d'Études des Télécommunications (CNET) à Bagnoux. Jean Jerphagnon avait pressenti très tôt que les matériaux à propriétés optiques non-linéaires allaient prendre une grande importance dans les années à venir. Et il avait raison !

Depuis l'avènement des lasers dans les laboratoires au début des années 1960, on pouvait enfin réaliser expérimentalement certaines expériences d'optique non-linéaire que la théorie avait prévues. Ce fut le cas en 1961 pour la très célèbre expérience de Franken dite « expérience de génération de second harmonique » (ou expérience SHG) [12]. En envoyant le faisceau rouge d'un laser pulsé à rubis ($\lambda = 694$ nm) sur un cristal de quartz naturel, Franken et son équipe ont observé à la sortie un peu de lumière violette ayant exactement la longueur d'onde moitié de celle du faisceau incident ($\lambda = 347$ nm). C'était une première, le doublement de fréquence était né (figure 8) ! « Et alors ? », me direz-vous, « Qu'y a-t-il de commun entre le projet LCP d'Orsay et le quartz de Franken ? ». La réponse tient dans la structure du quartz : en effet, c'est une succession de tétraèdres SiO_4 , accolés par un atome d'oxygène, s'enroulant en hélice [13]. Il y a des cristaux à hélices droites et des cristaux à hélices gauches, le quartz naturel est chiral, c'est un cristal optiquement actif comme on dit. Les cristaux de quartz naturels sont donc de structure non-centrosymétrique et présentent des propriétés optiques non-linéaires quadratiques modestes mais significatives (figure 9).

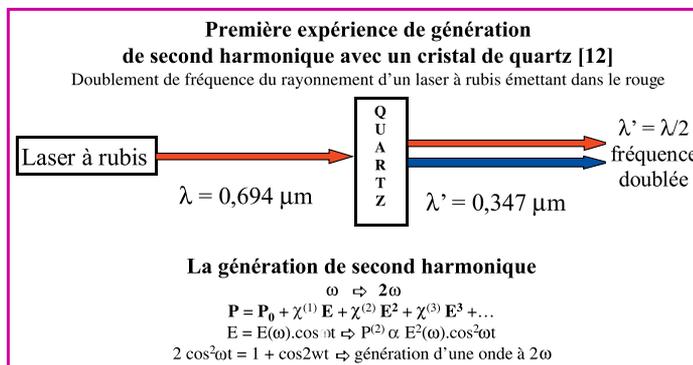


Figure 8 - L'expérience de Franken.

Il y a eu alors chez certains spécialistes de l'optique non-linéaire, dont Jean Jerphagnon, une espèce d'engouement pour les structures hélicoïdales. Les structures hélicoïdales minérales transparentes dans le visible et le proche infrarouge ne sont pas si nombreuses (le cinabre, sulfure de mercure HgS , forme bien des hélices, mais il est très coloré), et Jean Jerphagnon a pensé très vite qu'on pourrait tirer

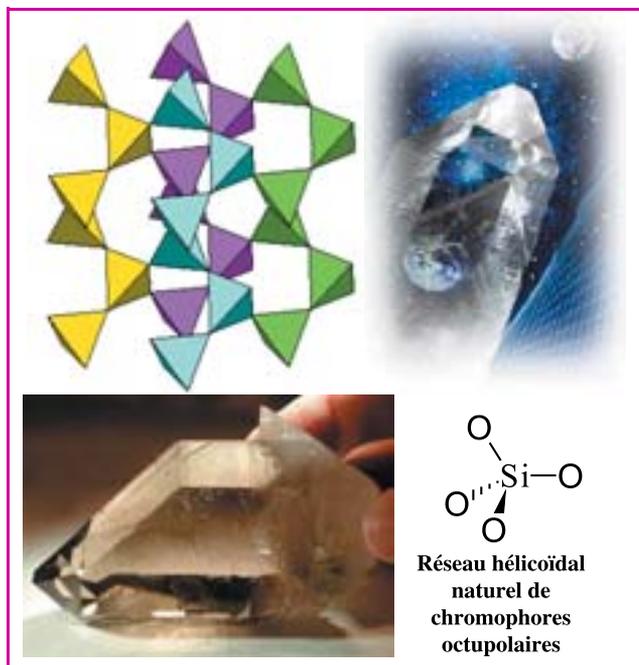


Figure 9 - Cristaux de quartz.

parti des composés hélicoïdaux organiques en optique non-linéaire (ONL). Revoilà les hélicènes ! Ce sont des molécules hélicoïdales, pourquoi ne pas les tester en génération de second harmonique ? Seulement pour l'ONL quadratique dans les matériaux organiques, il faut de la non-centrosymétrie au niveau moléculaire (pour l'hyperpolarisabilité β) et au niveau macroscopique (pour la susceptibilité $\chi^{(2)}$). Avec les hélicènes, pas de problème en ce qui concerne la non-centrosymétrie moléculaire, mais pour avoir du $\chi^{(2)}$, il ne fallait pas de produit racémique mais un produit énantiomériquement pur [14].

Passons sur les détails de la négociation qui eut lieu entre les différents protagonistes de l'affaire, mes collègues et moi, jeunes doctorants, étions peu impliqués dans les discussions entre « chefs », toujours est-il qu'un contrat a été signé entre le laboratoire d'Orsay et le CNET-Bagneux pour préparer un stock d'hexahélicène destiné à des expériences d'optique non-linéaire. On pensait faire des expériences avec des monocristaux d'hexahélicène optiquement pur à structure cristalline non-centrosymétrique.

Nous avons beaucoup souffert pour la synthèse de ce stock d'hexahélicène, et ce d'autant plus que nous avons choisi une réaction de photocyclisation ayant un mauvais rendement et donnant un sous-produit sans intérêt et difficilement séparable du bon produit. Seulement tardivement, vers la fin de notre contrat, nous avons trouvé une stratégie de synthèse donnant uniquement le bon produit avec un très bon rendement. Mais les résultats en ONL furent décevants ! Je ne me souviens même pas d'avoir vu un signal de second harmonique en plaçant un échantillon cristallin d'hexahélicène devant un faisceau laser YAG à $1,06 \mu\text{m}$ (la publication de Kurtz et Perry dite du « test poudre SHG » était toute récente [15] ; ce test réalisé sur poudre cristalline facilitait grandement les recherches de matériaux nouveaux doubleurs de fréquence) (figure 10).

La voie des molécules hélicoïdales, du moins telle que nous l'avons traitée à cette époque, avait abouti à une impasse. Je précise « à cette époque » car je crois que les hélicènes n'ont pas dit leur dernier mot ! Une équipe de

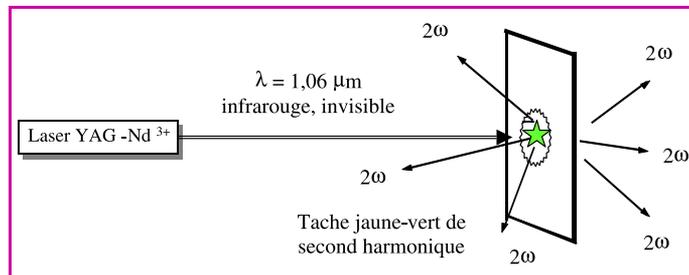


Figure 10 - Détection des propriétés non-linéaires d'un matériau organique cristallin.

Test sur poudre de génération de second harmonique (« test SHG »), méthode de Kurtz et Perry [15].

chimistes américains a synthétisé ces dernières années des molécules bien plus élaborées que les nôtres, conduisant à des édifices supramoléculaires comme on sait les faire aujourd'hui, et des effets non-linéaires nouveaux, probablement exaltés par la supramolécularité, ont été observés. Moi-même, j'ai dans mes cartons des projets de synthèse de molécules à cœur hélicéniques, potentiellement efficaces en photonique et pourquoi pas biophotonique. Avis aux amateurs !

Malgré ce semi-échec, le contrat avec le CNET m'a été très utile pour la suite de ma carrière, car il m'a permis d'entrer en contact avec des physiciens de l'optique non-linéaire dès la fin des années 1960 (au passage, c'est une illustration de la maxime de Jean Jacques). Je me souviens en particulier d'une visite à Bagneux au cours de laquelle j'ai vu pour la première fois des expériences de croissance cristalline – on dit cristallogénèse aujourd'hui. Il y avait là de très jolis et très gros monocristaux, mais je ne saurais dire de quoi, je ne m'en souviens plus. Il devait y avoir des cristaux minéraux, car après le succès de Franken sur le quartz, on a cherché tout de suite à développer certains des cristaux minéraux à structure non-centrosymétrique déjà connus pour d'autres propriétés physiques quadratiques (comme la piézoélectricité, découverte, rappelons-le, par les frères Curie). C'était le cas par exemple de l'hydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 (appelé KDP), encore étudié aujourd'hui car on compte sur ce matériau pour les expériences de fusion contrôlée par confinement laser [16]. On a même fait croître des cristaux géants pour cela [17] (figure 11) !



Figure 11 - Cristaux géants de KDP.

Stage post-doctoral dans un laboratoire de physique

Ce souvenir de visite au CNET est sans doute resté gravé dans ma conscience car lorsque je cherchais un stage post-doctoral original après ma thèse, ne pouvant aller à l'étranger car j'avais mes charges d'enseignement à Orsay, j'ai tout naturellement pensé au CNET-Bagneux. Jean Jerphagnon était toujours là, le semi-fiasco à propos des hélicènes cristallins avait été digéré et les matériaux organiques pour l'optique non-linéaire avaient été repris et développés par Daniel Chemla et Jean-Louis Oudar. Au début de mon stage, j'ai fait la connaissance d'un jeune doctorant, Joseph Zyss. Nous avons tout de suite sympathisé ; j'arrivais dans un laboratoire de physiciens avec mon bagage de chimiste organicien stéréochimiste ayant fait un peu de photochimie, et Joseph Zyss arrivait à me faire comprendre un peu de cette physique compliquée pour moi qui était à la base des phénomènes d'optique non-linéaire. Jean-Louis Oudar était parti faire un stage post-doctoral à Berkeley en laissant la manip « EFISH » [18] en plan, et Joseph devait essayer de la remettre en route pour que l'on puisse faire des mesures d'hyperpolarisabilité β sur les molécules que j'allais préparer (... à Orsay, car je me suis vite rendu compte qu'à Bagneux, on ignorait ce qu'était un labo de synthèse organique) (figure 12).



Figure 12 - A gauche : l'auteur en cours de thèse à Orsay. A droite (et de gauche à droite) : Joseph Zyss, Jean-Louis Oudar et Daniel Chemla au CNET-Bagneux en 1980.

Un challenge : obtenir un empilement cristallin non-centrosymétrique optimisé

Pour mon stage post-doctoral, je devais traiter une question cruciale pour ceux qui s'attaquaient aux matériaux organiques à propriétés physiques quadratiques : **comment maîtriser l'ordre polaire moléculaire dans l'état solide organique ?** En ONL, la question se traduit par : **comment préparer des matériaux cristallins à structure non-centrosymétrique optimisée pour le doublement de fréquence ?**

A l'époque, suite aux travaux de grands précurseurs comme Levine aux Bell Labs (États-Unis), Davidov, Shigorine, Koroneva et d'autres que j'oublie au sein d'une forte école soviétique, et surtout Daniel Chemla et Jean-Louis Oudar à Bagneux avec la célèbre publication dans le *Journal of Chemical Physics* en 1977 sur le « modèle à deux niveaux » [19], on savait quel type de molécules hyperpolarisables choisir pour élaborer des matériaux organiques pour l'ONL quadratique. Mais ces molécules à transfert de charge

intramoléculaire unidimensionnel (appelées « chromophore 1D » aujourd'hui) présentent le plus souvent un fort moment dipolaire à l'état fondamental. Elles sont bien non-centrosymétriques, mais que se passe-t-il lorsque deux molécules de ce type se trouvent côte à côte ? Comment s'empilent-elles ? Il y a deux solutions extrêmes : arrangement tête-à-queue (non-centro ou polaire) ou arrangement tête-bêche (centrosymétrique). Toutes les situations intermédiaires, dont l'arrangement en zigzag appelé aussi « herring-bone » ou en « arête de poisson », sont possibles.

Une idée est fortement ancrée dans la tête des chimistes à propos de cet arrangement. Si on leur pose la question, la majorité des chimistes répondent que c'est l'empilement tête-bêche centrosymétrique qui est le plus naturel. Il y a une espèce de dogme à ce sujet, et de plus, on croit en connaître la raison : des molécules polaires en forme de bâtonnet ont tendance à s'empiler de façon à minimiser les interactions dipôles-dipôles, donc à se mettre tête-bêche. Si tant de cristaux organiques potentiellement intéressants en ONL quadratique ne donnaient rien en génération de second harmonique, c'était à cause de ça (figure 13).

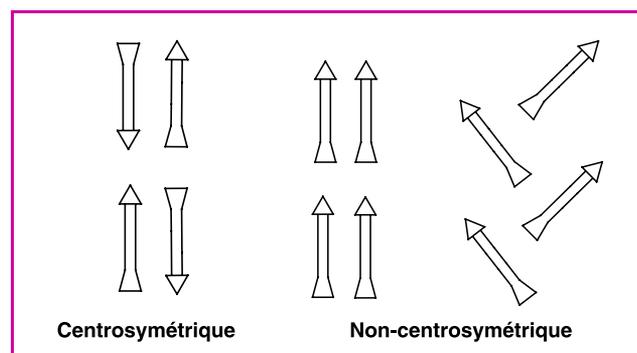


Figure 13 - Quel est le rôle des interactions dipôles-dipôles sur l'organisation des molécules polaires dans l'état solide ?

La stratégie du dipôle nul

C'est ce que l'on m'a dit quand je suis arrivé pour mon stage post-doctoral au CNET-Bagneux. Et Daniel Chemla, qui avait discuté avec Georges Tsoucaris à ce sujet, a ajouté : « ... mais on a une idée pour contourner cette difficulté, il suffit de prendre des chromophores hyperpolarisables à dipôle nul à l'état fondamental, et le tour est joué ». Si $\mu = 0$, la tendance au « packing » tête-bêche sera réduite et l'on aura plus de chance d'avoir de l'ordre non-centro. Mais est-ce qu'il existait des chromophores hyperpolarisables à dipôle nul à l'état fondamental ? La balle était désormais dans mon camp. Est-ce qu'un chimiste ordinaire pouvait répondre à cette question ? Oui, ça n'a pas été si difficile que ça ; j'ai examiné le cas le plus simple, celui d'une molécule à transfert de charge unidimensionnel, typiquement représenté par une molécule en bâtonnet [20]. Pour ce type de molécule, c'est le transfert de charge intramoléculaire entre le donneur et l'accepteur en position conjuguée à l'autre bout qui contribue au moment dipolaire μ_f à l'état fondamental. Mais ce qui compte d'après la formule du modèle à deux niveaux de Jean-Louis Oudar, c'est $\Delta\mu$, différence entre μ_{ex} , moment dipolaire à l'état excité, et μ_f , moment dipolaire à l'état fondamental : $\Delta\mu = \mu_{ex} - \mu_f$. μ_f peut très bien être nul (ou très affaibli), du moment que μ_{ex} est très différent de μ_f . Chemla et Tsoucaris m'ont

donné une piste en me disant de regarder du côté des pyridines-N-oxydes. Je me suis alors précipité à la bibliothèque d'Orsay pour chercher dans tous les volumes des *Chemical Abstracts* ce que l'on savait sur les pyridines-N-oxydes. Il n'y avait pas encore Internet avec les revues « en ligne » à l'époque et il fallait tout faire « à la main » ! J'ai mis du temps, mais j'ai découvert les propriétés extraordinaires de la pyridine-N-oxyde.

Beauté de la liaison N-oxyde

La liaison N-oxyde est ce que l'on appelle une liaison « semi-polaire » ou « dative » en chimie. Contrairement à la liaison de Lewis classique, où chaque atome apporte son électron pour constituer un doublet de liaison, ici, c'est l'azote de la pyridine qui « apporte » le doublet, et un atome d'oxygène qui « l'accepte ». L'oxygène peut le faire car il ne contient que 6 électrons dans sa couche de valence, et peut aller jusqu'à 8 selon la fameuse règle de l'octet. Mais ce faisant, par la construction de cette liaison dative, l'azote perd une charge électronique et devient N^+ , tandis que l'oxygène gagne un électron et devient O^- . La liaison N-oxyde est donc un véritable petit dipôle N^+-O^- à charge électronique quasi complète sur chacun des deux atomes N et O. Cette situation n'est pas exceptionnelle en chimie organique, et même très fréquente en biochimie puisque la liaison PO dans les phosphates peut être décrite de la même façon (dans les chaînes d'ADN, il y a un paquet de liaisons datives PO). Pour la petite molécule de pyridine-N-oxyde, il en résulte un fort moment dipolaire $\mu_f = 4,2$ debye. Ce groupement N-oxyde est extraordinaire lorsqu'il est introduit dans un système conjugué, et la pyridine en est un. Quand on place un donneur en position conjuguée, il réagit en accepteur par son N^+ , tandis que si l'on place un accepteur dans la même position, il réagit en donneur par son O^- . Dans les deux cas, il y a donc un transfert de charge donneur-accepteur, comme dans la *para*-nitroaniline (pNA). Mais les résultats au niveau dipôle μ_f sont très différents ! Pour la pNA, $\mu_f = 7$ D, alors que pour la pyridine-N-oxyde avec donneur, $\mu_f > 4,2$ D et pour la pyridine-N-oxyde avec accepteur, $\mu_f < 4,2$ D. C'est évidemment la deuxième situation qui correspondait à mon projet. Et en fouillant dans des publications de Katritzky, physico-chimiste anglais très actif dans les années 1950-1960, auteur de multiples papiers sur la polarité de molécules organiques, j'ai fini par trouver que lorsque l'accepteur est un groupe nitro NO_2 , le moment dipolaire dû au transfert de charge intramoléculaire μ_{CT} , que l'on écrit par la forme mésomère classique du O^- donneur vers NO_2 accepteur, compense exactement le dipôle dû à la liaison dative NO. La 4-nitropyridine-N-oxyde (4NPO) est un composé à transfert de charge intramoléculaire de dipôle nul (pas mesurable à l'époque de Katritzky). Ça y était, j'avais trouvé l'oiseau rare, on pouvait préparer des chromophores hyperpolarisables à dipôle nul (figure 14) !

On voit du « vert » !

La 4NPO est un solide jaune (cette coloration est bien la preuve d'une transition HOMO-LUMO de faible énergie, comme dans tout composé à transfert de charge de cette taille), mais sa structure cristalline centrosymétrique était connue et j'ai tout de suite compris que c'était inutile de tenter un test poudre de génération de second harmonique avec. De plus, avec un dipôle nul, il n'était plus question de faire une mesure EFISH de l'hyperpolarisabilité moléculaire

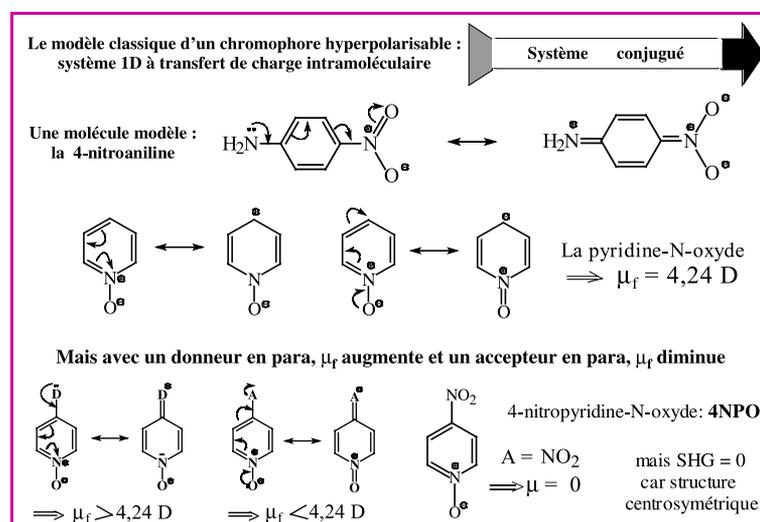


Figure 14 - L'effet « push-pull » de la liaison N-oxyde.

de la 4NPO, car le principe de cette mesure repose justement sur l'orientation de molécules polaires en solution sous l'action d'un champ électrique statique externe. Avec Joseph Zyss, nous nous sommes alors dit que nous allions quand même faire des mesures EFISH sur des dérivés de pyridine-N-oxydes, mais en prenant des molécules à dipôles renforcés par un donneur au lieu d'un accepteur. Je suis retourné faire de la synthèse à Orsay quelque temps et je suis revenu avec la 4-diméthylaminopyridine-N-oxyde (un chimiste organicien dirait la DMAP-N-oxyde) et l'analogue à système conjugué plus long appelé stilbazole, que j'ai appelé DASNO pour diméthylamino-stilbazole-N-oxyde. Nous avons vite mis les produits en solution concentrée et rempli la cellule EFISH. Je n'oublierai jamais l'intense satisfaction que nous avons ressentie tous les deux lorsque, après avoir allumé le laser, fait le noir dans la pièce et ajusté à tâtons le champ électrique qui devait orienter nos molécules, **j'ai vu « du vert »** sortir de la cellule EFISH (figure 15) ! L'intérêt de l'effet « push-pull » de la liaison N-oxyde en optique non-linéaire venait d'être démontré expérimentalement pour la première fois.

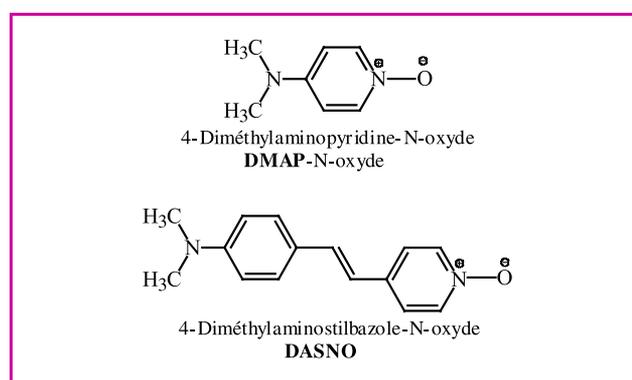


Figure 15 - Premières mesures EFISH de β sur des dérivés de pyridine-N-oxyde à μ renforcé par effet donneur en para.

Premier succès de la stratégie « chiralité » : le précédent du MAP

Il faut avouer qu'avant ma venue au laboratoire du CNET-Bagneux, Jean Jerphagnon et Daniel Chemla avaient fait

appel à des chimistes de l'Université de Rennes pour préparer des matériaux organiques efficaces en génération de second harmonique. La recherche de cristaux doubleurs de fréquence était déjà lancée. Ces chimistes avaient pensé à des dérivés chiraux de *para*-nitroaniline (pNA), car comme je le rappelais, la pNA était le chromophore ONL le plus à la mode durant ces années là, et l'introduction d'un radical chiral énantiomériquement pur sur le système conjugué hyperpolarisable assurait la non-centrosymétrie souhaitée dans le matériau cristallin final. Et les chimistes de Rennes avaient réussi ! Ils avaient préparé toute une série de dérivés chiraux, non pas de la pNA, mais d'un chromophore analogue, la 2,4-dinitroaniline (2,4-DNA), en greffant des esters d'acides aminés naturels sur l'azote du système conjugué. Ils avaient sélectionné le meilleur d'entre eux par le test poudre de génération de second harmonique, et le gagnant, appelé MAP, était le dérivé de l'ester méthylique de la L-alanine, acide aminé naturel chiral le plus simple (on dit S-alanine de nos jours car les règles de nomenclature ont changé) [21]. Placé devant le faisceau infrarouge à 1,06 μm d'un laser YAG, le MAP cristallin donne un très beau signal vert de second harmonique. J'ai vu cela en arrivant à Bagneux, et je savais d'emblée à quoi m'en tenir, je prenais conscience du record à battre ! Les physiciens du CNET-Bagneux étaient très satisfaits de ce succès qui valorisait la théorie toute nouvelle du « modèle à deux niveaux » et légitimait la stratégie de la chiralité pour assurer la non-centrosymétrie cristalline. Fiers de ce succès, ils avaient rédigé un article pour *La Recherche* [22] et à mon arrivée à Bagneux pour mon stage post-doctoral, son tiré à part figurait en bonne place dans les documents que l'on m'avait remis. J'étais cependant un peu perplexe et je me disais : « Pourquoi faire appel à moi s'ils ont déjà trouvé la solution ? ». Et puis, ce dérivé de 2,4-DNA ne me plaisait pas du tout. « Pourquoi avoir mis un deuxième nitro ? », me disais-je, alors que tous les articles d'ONL organique de l'époque ne mentionnaient que la pNA, avec un seul nitro en *para* de l'amine ? J'ai compris pourquoi en lisant un rapport des chimistes de Rennes. Ils avaient fait cela probablement pour des raisons de facilité de préparation. Ils avaient utilisé le réactif de Sanger (le 2,4-dinitrofluorobenzène) connu depuis longtemps en biochimie pour le marquage fluorescent des acides aminés dans les protéines. Ce réactif réagit quasiment instantanément et quantitativement avec tout résidu aminé de protéine pour donner un dérivé très coloré et fluorescent. Cela permet d'identifier l'acide aminé qui a été ainsi transformé en « indicateur coloré » (figure 16).

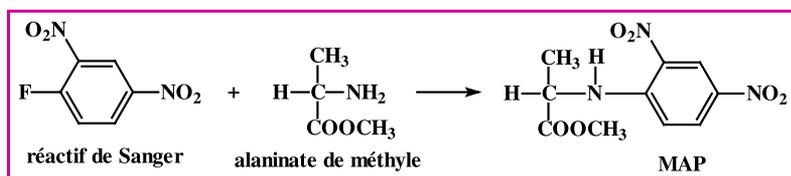


Figure 16 - Synthèse de MAP, premier cristal organique ONL issu de la stratégie « chiralité ».

Cette analyse des travaux effectués à Rennes m'a cependant entraîné sur une voie inattendue, pas vraiment une erreur mais presque. J'ai en effet été conduit à explorer une réaction que je ne connaissais pas, puis à m'engager dans une stratégie de synthèse qui bien que finalement abandonnée allait se révéler très féconde par ses retombées

(encore une illustration de la maxime de Jean Jacques : partant d'une analyse erronée, j'ai été conduit vers une très bonne solution !).

En regardant cette molécule de MAP qui me narguait, je me suis dit : « Si Sanger a choisi le dérivé 2,4-dinitro pour mettre au point son réactif de marquage, c'est parce qu'avec un seul nitro (en *para*) ça ne doit pas bien marcher. La réaction de substitution nucléophile aromatique mise en jeu (SNAr) doit être plus difficile, ou n'a peut-être même pas lieu ». J'avoue humblement mon ignorance de l'époque, j'aurais dû savoir que ce n'était pas vrai (mes étudiants de maîtrise de chimie actuels savent, eux, qu'avec un seul nitro activant en *para* du fluorobenzène, la SNAr est triviale avec n'importe quel nucléophile !). J'aurais dû tout de suite essayer la substitution sur le dérivé fluoré mononitré (le 4-nitrofluorobenzène commercial) avec les amines secondaires les plus simples. Je sais aujourd'hui que cela aurait conduit, après un nombre réduit de manips (comptées sur les doigts d'une seule main !) à un des meilleurs et des plus simples matériaux ONL doubleur de fréquence dérivé de pNA connu à ce jour.

Une solution par le réarrangement de Smiles ?

J'ai donc cherché une autre voie de synthèse pour préparer des dérivés de pNA. Et j'ai trouvé une solution qui m'a paru tout de suite intéressante, en feuilletant un exemplaire du *Journal of Chemical Education* auquel j'étais abonné. Il y avait dans un numéro de 1974 un article sur le « réarrangement de Smiles » [23]. C'est un réarrangement qui se produit suite à une compétition entre deux hétéroatomes nucléophiles lors de SNAr sur des dérivés nitroaromatiques. La publication originale de Smiles date de 1931 [24]. Un exemple significatif décrit dans *Synthesis* en 1977 est donné figure 17 [25].

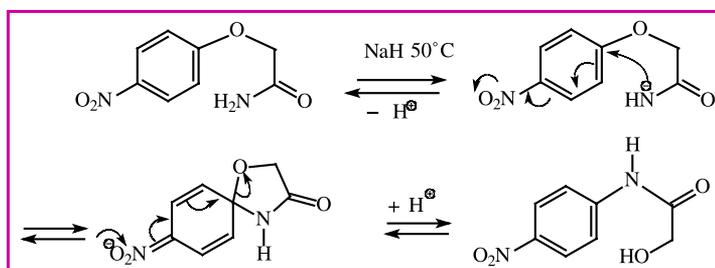


Figure 17 - Exemples de réarrangement de Smiles.

Par un réarrangement de Smiles, on a changé de groupe donneur en *para* du nitrophényle, on est passé d'un oxygène à un azote. Je ne savais pas à l'époque qu'un chapitre était consacré à ce réarrangement dans un volume d'*Organic Reactions* paru en 1970 [26]. L'article de *J. Chem. Ed.* de 1974 décrivait une réaction très originale obtenue en traitant le *para*-nitrobenzènesulfonamide d'un aminoalcool en milieu basique fort et à chaud. A partir du 2-aminoéthanol, on commence par former le sulfonamide (l'azote est le plus nucléophile dans cette réaction) qui est isolé sans problème. Le nitrosulfonamide, traité par de la soude concentrée à chaud, subit un double réarrangement de Smiles pour conduire à la *para*-nitroaniline hydroxylée (figure 18).

J'avais ainsi trouvé une voie de synthèse de 4-nitroanilines, mais substituées sur l'azote par une chaîne carbonée hydroxylée. Il fallait utiliser des amino-alcools pour cela. Cette fonction alcool supplémentaire, qui n'apportait

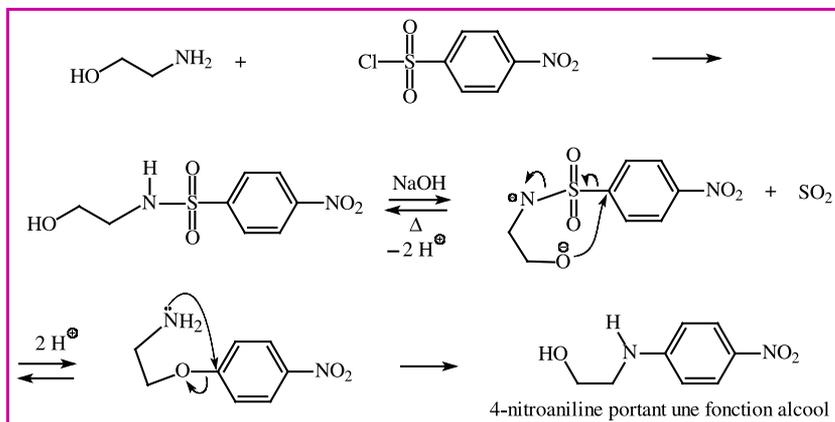


Figure 18 - Double réarrangement de Smiles sur un nitrobenzènesulfonamide.

rien *a priori* pour les propriétés ONL du produit final, était par nécessité pour le réarrangement de Smiles. Ce n'est qu'à ce moment là que je me suis dit : « *Après tout, ce groupe OH ne peut pas faire de mal et sera très utile si l'on veut établir un réseau de liaisons hydrogène dans le cristal* ». Je gardais cette idée en tête avec la ferme intention de la mettre à profit à la première occasion.

Et le MNA vint tout bousculer !

A ce stade des réflexions au cours de mon stage post-doctoral à Bagneux, un article est paru dans le *Journal of Applied Physics* et a tout de suite fait l'effet d'une petite bombe au sein du laboratoire du CNET. Des concurrents d'outre-atlantique avaient découvert les propriétés ONL quadratiques extraordinaires d'une 4-nitroaniline très simple, la 2-méthyl-4-nitroaniline, affublée d'emblée de l'acronyme MNA [27]. Les auteurs décrivaient un test poudre SHG donnant un signal de plus de 200 fois celui de l'urée ! J'étais assommé ! Je ne l'ai pas trop montré à mes collègues physiciens, qui eux voyaient plutôt cela comme une simple péripétie. Comment moi, qui depuis des mois essayais de faire des plans de synthèse pour contrôler la non-centrosymétrie cristalline sur des dérivés de 4-nitropyridine-N-oxyde et de *para*-nitroaniline, je me faisais écraser par une équipe concurrente avec un vulgaire produit commercial ! Ils n'avaient même pas eu besoin de faire de synthèse (figure 19) !

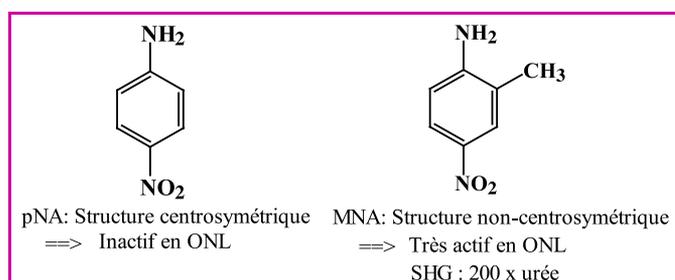


Figure 19 - pNA et MNA : des structures très voisines, mais des propriétés ONL très différentes.

Un effet « méthyle »

J'ai regardé cette molécule et fait l'amère constatation suivante : « *La pNA est centrosymétrique, le MNA des Américains ne l'est pas !* ». Quoi, il suffisait d'un simple radical

méthyle sur le système conjugué pour gagner ? C'était trop bête. Si un CH₃ était capable d'induire un tel bouleversement de structure dans une nitroaniline, cela devait se produire aussi avec la nitropyridine-N-oxyde. Il fallait réagir au plus vite. J'ai laissé tomber momentanément mes synthèses en cours avec des réarrangements de Smiles, et je me suis mis de suite aux synthèses de dérivés de 4NPO, en commençant bien sûr par les dérivés monométhylés. Il y avait deux isomères possibles, j'ai commencé par le dérivé méthylé en position 2, pour « copier » le MNA qui avait le méthyle du côté du donneur NH₂. Dans mon cas, le donneur était, comme on l'a vu plus haut, l'oxygène du N-oxyde. J'ai donc préparé la 2-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde en oxydant la 2-picoline en N-oxyde, puis en nitrant en position 4. J'ai obtenu ainsi une poudre cristalline jaune pâle.

Le POM : 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde

Je passe l'échantillon devant le laser YAG à la première occasion, et là, déception ! Pas le moindre signal vert sur la poudre, le produit était bel et bien inactif. Le MNA était-il une exception ? Heureusement, j'avais la possibilité de tenter ma chance une deuxième fois. Je retourne à Orsay pour préparer le dérivé méthylé en position 3. J'avais découvert un peu auparavant qu'une synthèse de ce produit était décrite dans *Organic Syntheses* [28]. Tous les chimistes organiciens savent que lorsque tel est le cas, on ne doit pas rater la manip. Tel fut le cas, et je courus passer l'échantillon cristallin jaune pâle devant le laser. Joseph Zyss était avec moi. Après avoir passé un échantillon d'urée et de MAP pour vérifier que le laser fonctionne bien, je présente alors le nouvel échantillon devant le faisceau et le miracle se produit. **On voit du vert !** Au moins autant de vert qu'avec l'échantillon de MAP !

Il est rare d'éprouver dans une vie de chercheur une satisfaction aussi intense que celle ressentie à ce moment là ! C'était encore plus fort que lors de la manip EFISH quelques mois auparavant. Nous avons gagné, la stratégie du N-oxyde à moment dipolaire réduit avait payé. Nous avons bel et bien découvert une alternative à la *para*-nitroaniline (figure 20).

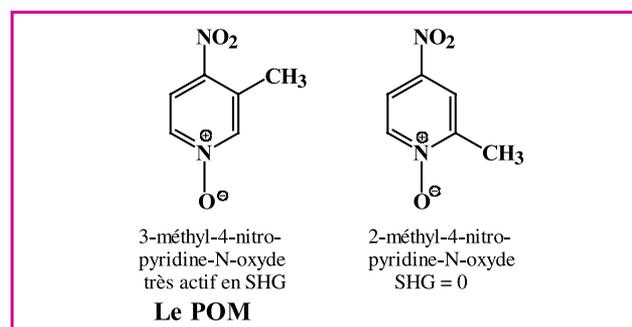


Figure 20 - Le POM et son isomère inactif en ONL.

Le 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde était un nouveau matériau organique cristallin doubleur de fréquence potentiel. C'était au mois de juin, mon stage post-doctoral

touchait à sa fin et j'avais rempli mon contrat, Daniel Chemla était très content. La nouvelle s'est répandue dans le laboratoire de Bagnoux comme une traînée de poudre (sans jeu de mot !), et au déjeuner, Jean Jerphagnon venait me voir en me félicitant. Le lendemain, les discussions allaient bon train, et puisque c'était la mode, on décidait de donner le nom de POM au nouveau matériau. Le POM était né, jaune comme une golden, pour prendre le relais du MAP et du MNA. Il était relativement facile à préparer à partir de produits de départ peu coûteux ; bref, il semblait bien parti pour se prêter aux études de cristallogénèse qui allaient immanquablement être entreprises. Nous avons breveté le POM pour ses propriétés optiques non-linéaires quadratiques, avec trois signataires, Daniel Chemla, Joseph Zyss et moi-même. J'ignorais ce qu'un tel brevet pouvait donner par la suite, ce n'était pas ma préoccupation principale.

Je suis retourné à la bibliothèque d'Orsay pour chercher dans les *Chemical Abstracts* ce qu'on connaissait sur la molécule de POM. J'ai trouvé assez vite que les nitropyridine-N-oxydes avaient une très mauvaise réputation car on avait décelé des propriétés mutagènes pour la plupart des ces produits. Quand on voit « produit mutagène », on pense aussitôt « produit cancérigène ». J'étais déçu et inquiet, ça commençait mal. J'ai finalement été rassuré car j'ai trouvé que le POM n'était pas le plus mauvais dans la série. L'analogie cancérigène le plus féroce, placé sur la liste noire de l'OMS je crois, était la 4-nitroquinoline-N-oxyde (4NQO). J'en ai conclu que moyennant des précautions élémentaires, accessibles à tout chimiste organicien, la manipulation du POM ne devait pas poser de problème.

J'ai découvert aussi, autant avec surprise qu'avec satisfaction, que la structure cristalline du POM, déterminée par diffraction des rayons X, avait déjà été publiée dans *Acta Crystallographica* par une équipe japonaise [29]. Nous avons donc tous les renseignements nécessaires pour les expériences d'optique. C'était une structure non-centrosymétrique comme on s'y attendait, orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$.

Cristallogénèse du POM

J'ai alors préparé un lot de quelques dizaines de grammes de POM pour essayer de faire croître des monocristaux. J'ignorais tout en matière de croissance cristalline, je ne savais vraiment pas comment m'y prendre. J'avais bien visité le laboratoire de cristallogénèse du CNET à Bagnoux quelques années auparavant, mais je voulais aller vite et j'ai décidé de me débrouiller seul. J'ai cherché un bocal, je l'ai nettoyé au « sulfo-chromique » pour être sûr qu'il ne comportait plus la moindre trace d'impureté sur ses parois et j'ai placé dedans une solution concentrée de POM dans du dichlorométhane filtrée plusieurs fois de suite pour enlever toute suspension indésirable. J'ai recouvert le tout d'un papier filtre maintenu par un élastique et percé de quelques trous pour laisser évaporer lentement le solvant. Le bocal était placé au fond de ma hotte et j'observais l'évolution de jour en jour. En arrivant un matin, j'ai vu des petits cristaux très purs et d'un jaune pâle lumineux qui s'étaient formés sur les parois du bocal. J'ai attendu quelques jours et j'ai constaté que ça n'évoluait plus. J'ai décidé d'arrêter la manip et j'ai enlevé le couvercle en papier filtre pour récolter mes cristaux avec une spatule. Je les ai fait sécher sur un papier absorbant et ils ont fini dans un pilulier orné d'une étiquette « Cristaux de POM » (figure 21).



Figure 21 - Les premiers cristaux de POM.

Ces cristaux étaient relativement petits, quelques mm^3 en moyenne. J'étais un peu déçu car je pensais qu'il en fallait de plus gros pour les expériences d'optique non-linéaire dont je parlais souvent avec Daniel Chemla et Joseph Zyss. Il n'empêche, la relative facilité avec laquelle j'étais arrivé à obtenir ces cristaux de POM était probablement due aux faibles interactions dipôles-dipôles dans l'état solide. La stratégie du dipôle faible était payante aussi pour la cristallogénèse (figure 22) !

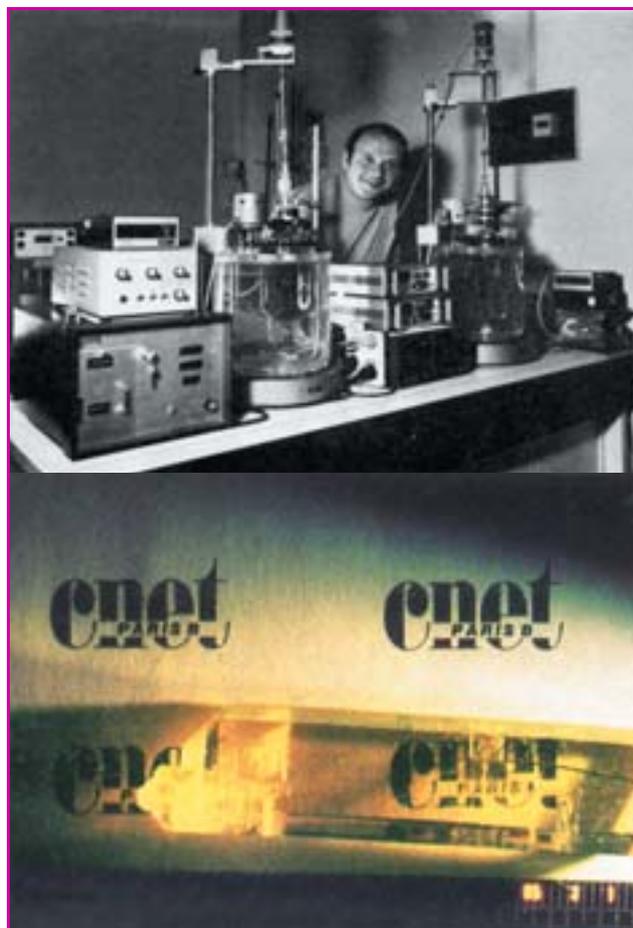


Figure 22 - Monocristal de POM obtenu en 1980 au CNET-Bagnoux par abaissement de température en solution. En haut : le laboratoire de cristallogénèse du CNET-Bagnoux en 1980. Photo CNET.

Le laboratoire de cristallogénèse du CNET-Bagneux où des spécialistes de talent comme André Périgaud, Roland Hierle et Jean Badan travaillaient, allait prendre le relais. J'ai donc mis mon pilulier de côté dans un placard en me disant qu'un jour peut-être j'aurais le temps de me consacrer à cette science extrêmement compliquée qu'est la cristallogénèse organique. Ce pilulier m'a suivi à chaque déménagement professionnel que j'ai pu faire depuis : Orsay, ESPCI-Paris puis Strasbourg. Peut-être était-il destiné à disparaître lors de l'inévitable nettoyage de placard qui suivrait ma cessation d'activité. Il en a été tout autrement ; j'ai rencontré récemment Sophie Brasselet au laboratoire LPQM de l'ENS-Cachan, dirigé par mon collègue et « ami de 25 ans » Joseph Zyss ; jeune maître de conférence à l'ENS, d'un enthousiasme et d'une imagination sans limite me semble-t-il, elle m'a décrit ses expériences en cours et j'ai été amené à parler des cristaux ONL que j'avais accumulés au fil des années. Elle a tout de suite su quoi faire quand je lui ai dit que des petits monocristaux de POM dormaient dans un de mes placards depuis plus de vingt ans. De retour à Strasbourg, j'ai retrouvé mon pilulier et je me suis empressé de sélectionner les plus beaux cristaux pour les lui envoyer. De nouvelles manipulations d'optique non-linéaires très pointues ont été réalisées sous sa direction par Véronique Le Floc'h, étudiante en cours de thèse, et les résultats sont très prometteurs. Bravo à cette nouvelle génération de chercheurs, avec eux l'optique non-linéaire expérimentale a de beaux jours devant elle. Désormais, je suis très satisfait, le POM poursuit sa carrière cahin-caha et c'est bien ainsi.

La découverte du NPP : N-4-nitrophényl prolinol

Mon stage post-doctoral était terminé, mais je n'avais pas du tout l'intention d'abandonner les recherches commencées sur les cristaux doubleurs de fréquence. Il y avait toujours ces fameuses manipulations de réarrangement de Smiles que j'avais laissées tomber pour m'occuper du POM. J'avais préparé une série de sulfonamides qui devaient me conduire à des *para*-nitroanilines portant une fonction alcool.

Où la substitution nucléophile aromatique reprend l'avantage

Pour cela, j'avais choisi des amino-alcools chiraux car je voulais à tout prix obtenir des cristaux non-centrosymétriques. J'ai fait quelques essais, cela passait bien au jaune quand je mettais le sulfonamide à réagir avec de la soude, preuve que le réarrangement de Smiles avait bien lieu, mais j'ai eu des difficultés pour récupérer les bons produits. Je commençais à me dire que cette méthode en plusieurs étapes n'était pas la meilleure. C'est alors que j'ai découvert une publication confirmant ce que je soupçonnais depuis un moment déjà, on pouvait bel et bien faire une SNAr avec un seul nitro en *para* du fluorobenzène. Il y avait bien un moyen de préparer des dérivés de 4-nitroanilines en série, par une réaction de SNAr en une seule étape au départ de produits commerciaux. J'ai tout de suite fait un essai pour vérifier : j'ai pris un tube à essai, mis un peu de DMSO puis un peu de 4-nitrofluorobenzène, et j'ai versé de la pyrrolidine goutte à goutte. Ça a chauffé et quasiment instantanément un produit jaune s'est formé, et si je me souviens bien, il a même précipité et je n'ai eu qu'à filtrer le tout et à laver le solide avec un peu de solvant pour obtenir une belle poudre jaune

cristalline. La réaction était vraiment triviale, que ne l'avais-je pas tentée plus tôt !

On garde les amino-alcools

J'ai alors cherché quels dérivés j'allais préparer pour tester des nouveaux matériaux ONL. Obnubilé par les réarrangements de Smiles que j'avais abandonnés, je me suis dit « *je continue avec les amino-alcools* ». Je gardais le souvenir de cette manipulation avec la pyrrolidine, et puis je voulais une amine secondaire comme nucléophile pour bénéficier de l'effet donneur plus important d'un groupe dialkylamino. Comme amino-alcools chiraux, il y avait les éphédriines et les dérivés de réduction d'acides aminés. Si l'on voulait un NH secondaire comme nucléophile, il y avait les N-méthyléphédriines et pour les dérivés d'acides aminés, il n'y avait pas le choix, c'était forcément le (S)-prolinol. Par chance, c'était un produit commercial. Dès lors, il n'y avait pas à hésiter et j'ai mis les manipulations en route aussitôt. J'ai récupéré une série de matériaux tous jaunes et cristallins que j'ai emportés à Bagneux pour les tests poudre de Kurtz et Perry devant le laser. Tous les échantillons ont donné un signal vert de second harmonique plus ou moins intense, mais avec le dérivé du prolinol, le résultat a été fantastique, illuminant de vert la pièce dans laquelle se trouvait le laser. A mes côtés, Joseph Zyss et Jean-Louis Oudar – revenu de Berkeley – n'étaient pas plus impressionnés que ça, mais moi, j'ai senti qu'on venait de voir quelque chose de très important. J'ai voulu faire de suite des tests comparatifs qualitatifs avec les matériaux connus, le MAP, le MNA et le POM qui datait de quelques mois, et le signal vert de second harmonique était largement plus intense qu'avec ces matériaux de référence. **Ça m'apparaissait maintenant assez évident, j'avais trouvé un matériau doubleur de fréquence 10 fois plus efficace que le POM**, c'est-à-dire plus de deux ordres de grandeur supérieur au KDP, ou plus d'un ordre de grandeur de mieux que le niobate de lithium LiNbO₃. C'était très probablement le matériau cristallin le plus performant en génération de second harmonique du moment. De plus, il était préparé en une seule étape triviale de synthèse organique à partir de produits commerciaux aisément accessibles. Cette fois, le produit n'était pas connu, il n'y avait rien à son sujet dans les *Chemical Abstracts* et il a fallu le caractériser entièrement. On lui a d'abord donné un nom : ce fut le NPP (acronyme de NitroPhénylProlinol). Ainsi donc, la maxime de Jean Jacques présentée dans l'introduction illustre plutôt la façon d'arriver à un résultat cherché : je me suis orienté vers les dérivés d' amino-alcools chiraux en cherchant à mettre au point une méthode de synthèse que je n'ai finalement pas utilisée, mais il est à noter que bien qu'orienté dans une direction inattendue, j'ai quand même réussi à trouver ce que je cherchais : un matériau organique doubleur de fréquence performant.

Structure en zigzag idéale du NPP

Puis Michel Cocquilly, qui travaillait au Laboratoire de cristallographie dirigé par Georges Tsoucaris à la Faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry, a déterminé sa structure cristalline ; c'était bien sûr une structure non-centrosymétrique (monoclinique, de groupe d'espace P2₁), et l'on s'est rendu compte que les chromophores étaient arrangés de façon quasi idéale dans le cristal pour une génération de second harmonique à l'accord de phase. Cet arrangement polaire idéal en zigzag était dû à une reconnaissance

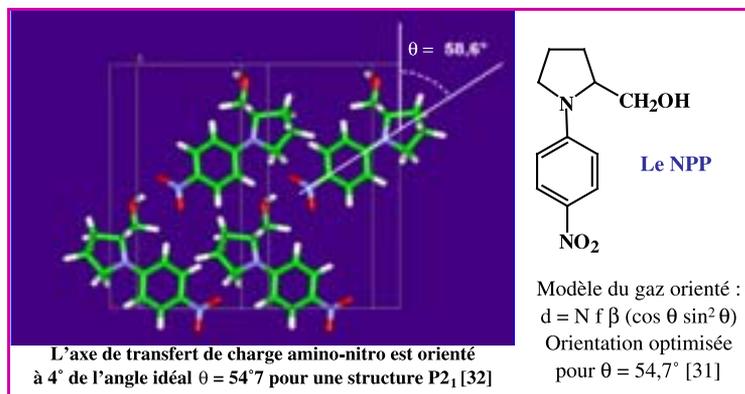


Figure 23 - « Packing » cristallin non-centrosymétrique en zigzag du NPP par reconnaissance moléculaire $-\text{OH}\cdots\text{O}_2\text{N}-$.

moléculaire entre la fonction OH d'un chromophore et le groupe NO_2 d'une molécule voisine. Ainsi, la fonction alcool que j'avais voulu garder après mes essais de réarrangement de Smiles jouait en fait un rôle fondamental dans ce succès ! Quelle leçon pour l'avenir (figure 23) !

Nous avons dès lors deux matériaux nouveaux à caractériser et à étudier, découverts au cours de la même année 1979. C'est d'abord le POM qui a été étudié, aboutissant à une publication dans le *Journal of Chemical Physics* en 1981 [30]. Pour le NPP, on a rencontré un peu plus de difficultés car il s'est révélé d'une cristallogénèse difficile et je n'ai pas pu reproduire ce que j'avais fait si facilement avec le POM. Je n'ai pas pu obtenir de beaux monocristaux de NPP, il fallait que de très bons spécialistes en cristallogénèse s'y consacrent, et cela a pris du temps.

Puisque l'on travaillait sur le POM, les études sur le NPP ont tardé à démarrer. Joseph Zyss achevait sa thèse, il s'était investi dans un gros travail théorique sur la modélisation de l'hyperpolarisabilité des molécules organiques qui mettait en œuvre des calculs de chimie quantique. Lui-même et Jean-Louis Oudar avaient entrepris l'analyse systématique des propriétés optiques non-linéaires quadratiques des cristaux organiques dans toutes les classes de symétrie non-centrosymétriques, en adoptant le modèle dit « du gaz orienté ». Cela a abouti à la publication d'un article choc en 1982 dans *Physical Review A* [31], qui fait toujours autorité aujourd'hui. Enfin je comprenais beaucoup mieux comment les chromophores unidimensionnels qu'on étudiait le plus à l'époque devaient être orientés dans la maille cristalline pour qu'on aboutisse à l'optimisation des propriétés ONL. C'est ainsi que je me rendais compte que le MNA était plus qualifié pour l'effet électro-optique (ou effet Pockels) que pour la génération de second harmonique qui n'était pas « phase-matchable » selon notre jargon (c'est-à-dire pas d'accord de phase possible). Inversement, partant des propriétés ONL macroscopiques du POM, cet article décrivait le calcul de l'hyperpolarisabilité moléculaire du POM qu'on ne pouvait pas mesurer par EFISH à cause de son moment dipolaire quasi nul. Les monocristaux de POM élaborés au CNET étaient de qualité suffisante pour envisager des expériences d'amplification paramétrique. Cela a été réalisé par Joseph Zyss et Isabelle Ledoux, nouvellement recrutée pour renforcer la thématique des matériaux organiques ONL au CNET-Bagneux. La figure 24 montre le rayonnement vert obtenu par doublement de fréquence du rayon laser YAG à $1,06 \mu\text{m}$, au travers d'un monocristal de POM à l'accord de phase. Une fois l'article sur le POM terminé, et la thèse de

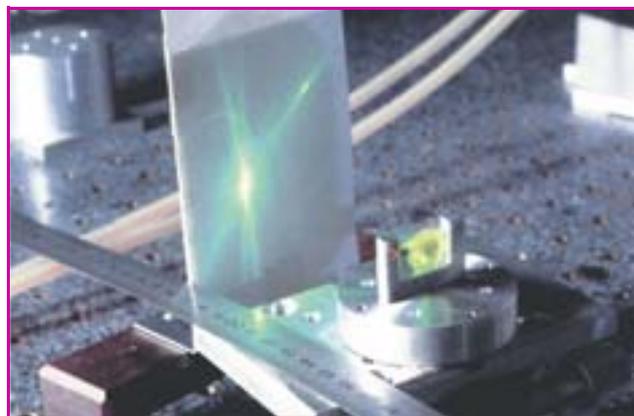


Figure 24 - Doublement de fréquence dans un monocristal de POM, à l'accord de phase. Photo CNET.

Joseph Zyss achevée, il était grand temps de s'attaquer au NPP qui, il faut bien l'admettre, dormait depuis sa découverte dans des piluliers à Orsay.

Nous nous sommes réveillés et Joseph Zyss a proposé de breveter le matériau, ce qui fut fait assez rapidement par les services du CNET. La détermination de la structure cristalline du NPP achevée, tous les ingrédients d'un premier papier sur ce matériau étaient réunis. L'article est sorti dans le *Journal of Chemical Physics* en 1984 [32]. John Sherwood, à la tête du meilleur laboratoire de cristallogénèse organique du monde, à l'Université de Strathclyde en Écosse, a réussi après plusieurs années d'efforts, à produire des beaux monocristaux de NPP [33] (figure 25).

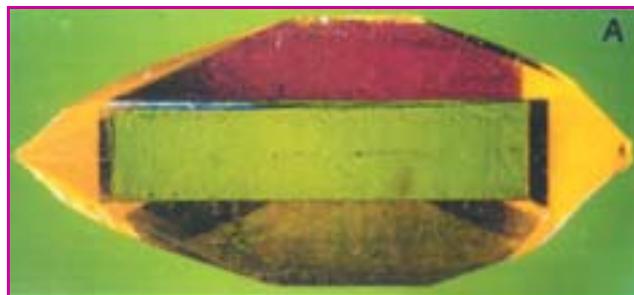


Figure 25 - Monocristal de NPP, préparé au laboratoire de John Sherwood (Université de Strathclyde, Glasgow, Écosse).

Depuis notre publication de 1984, ce matériau fait l'objet d'études sur ses propriétés optiques non-linéaires dans de nombreux laboratoires de par le monde, et il ne se passe pas d'année sans voir de multiples articles paraître à son sujet.

La société Aldrich, qui fournit en produits chimiques les laboratoires de synthèse organique du monde entier, propose le POM et le NPP dans son catalogue, en précisant « material for nonlinear optics ». Incontestablement, le NPP a marqué l'histoire des matériaux organiques doubleurs de fréquence et plus généralement à propriétés optiques non-linéaires quadratiques.

Quelle évolution ? On allonge les systèmes conjugués

Et alors, que fallait-il faire désormais ? Eh bien, si on voulait trouver mieux que quelques centaines de fois l'urée en efficacité SHG, il ne fallait plus se limiter à un système

conjugué aussi court qu'un seul noyau aromatique. Il fallait l'allonger. On pensait depuis longtemps aux stilbènes et aux tolannes, mais pour rester dans la même zone d'absorption, en clair pour rester avec des produits jaunes n'absorbant pas le vert du laser YAG-Nd³⁺ doublé en fréquence, il fallait compenser l'effet bathochrome inévitable par un changement de couple donneur/accepteur. Le couple amino/cyano n'a pas donné grand chose. En revanche, le couple méthoxy/nitro s'est révélé très fécond. Pendant un temps, les dérivés synthésés restèrent moins efficaces que notre fétiche NPP. Le MONS (4-méthoxy-4'-nitrostilbène) et le CMONS (le même avec un cyano sur la double liaison) donnaient bien « du vert » par test poudre, mais sans plus. Jusqu'à ce qu'encore des concurrents américains, chez du Pont de Nemours, ne dénichent l'oiseau rare qui allait faire monter les enchères très haut. C'était le MMONS, oui le MONS avec un groupe méthyle en position ortho du donneur méthoxy, encore ! Le MMONS donne un signal SHG estimé à 1 250 fois celui de l'urée devant le laser YAG à 1,06 μm [34]. Quand on fait ce test, il est très visiblement supérieur au NPP. Une fois de plus, un méthyle bien placé induisait un ordre polaire quasi-parfait dans le cristal et venait bouleverser la hiérarchie des doubleurs de fréquence ! La leçon du MNA n'avait pas été assez bien retenue. La course était relancée ! Nous avons répliqué en découvrant un nouveau matériau ne portant pas de groupe nitro comme accepteur, ni de groupe amino ou alcoxy comme donneur, preuve que l'on pouvait sortir des sentiers battus. L'accepteur était un groupe pyridinium, et comme nous voulions un chromophore globalement neutre sans contre-anion séparé, nous lui avons attaché un groupe sulfonate SO_3^- . Cela donnait un zwitterion pyridinium-propane-sulfonate. Le donneur était un thiométhoxy placé à l'autre extrémité du système conjugué stilbazolium. Cela a donné le MTSPS, dont la bande d'absorption était analogue à celle du NPP ou du MMONS : tous trois sont des produits jaunes. Le MTSPS cristallin monohydrate donne un signal vert de second harmonique presque équivalent à celui du MMONS devant le laser YAG à 1,06 μm ; nous avons à peu près rétabli l'égalité, et cette fois il n'y avait pas eu besoin de placer un groupe méthyle en plus [35] (figure 26).

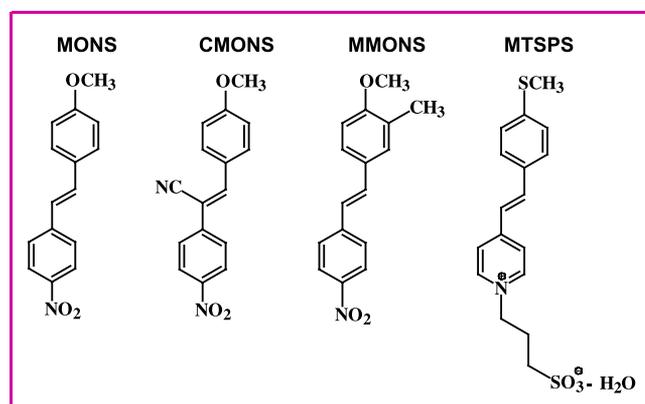


Figure 26 - Structures du MONS, CMONS, MMONS et MTSPS.

Conclusion

Je termine ici le récit des « aventures d'un chimiste ordinaire ». C'est une fin arbitraire bien entendu, car la recherche est un front en perpétuel mouvement. Mais maintenant, que conclure ? Il faut bien reconnaître que la

« course » aux matériaux organiques cristallins doubleurs de fréquence s'est quelque peu estompée. Lorsque j'ai commencé mes recherches sur ce sujet à la fin des années 1970, il s'agissait d'un véritable « challenge » et les matériaux performants décrits dans ces quelques pages démontrent que les quelques laboratoires engagés dans ces recherches ont réussi. Mais est-ce pour autant que les cristaux organiques doubleurs de fréquence ont percé ? La réponse est mitigée, et cela provient du fait que les efforts en cristallogenèse organique n'ont pas véritablement suivi. Il est extrêmement difficile de faire croître des monocristaux organiques ayant toutes les qualités requises pour une mise sur le marché, et peu de laboratoires s'y sont risqués. La performance non-linéaire est une chose, la performance globale en est une autre. Les matériaux organiques souffrent d'une mauvaise image de marque tenace qui est leur fragilité, contrairement aux matériaux minéraux qui ont une réputation de solidité. Joseph Zyss et Isabelle Ledoux ont pourtant démontré la faisabilité d'un oscillateur paramétrique optique (OPO : laser à longueur d'onde accordable) à partir d'un cristal de POM et de NPP ; cela n'a pas été suffisant pour développer un dispositif commercialisable. Et aujourd'hui, les dispositifs commerciaux mettant en œuvre un cristal doubleur de fréquence utilisent le plus souvent un cristal inorganique. Les matériaux organiques cristallins connaîtront peut-être un nouveau départ grâce à la miniaturisation. On s'oriente de plus en plus vers les nanotechnologies, et avant d'atteindre ce stade avec les matériaux organiques, peut-être que l'on trouvera de l'intérêt aux microcristaux. Déjà, les expériences réalisées à l'ENS-Cachan sur des petits cristaux de POM sous microscope étaient impensables il y a dix ans.

Vers la bio-photonique moléculaire

Au-delà de la photonique moléculaire, on doit reconnaître aussi que les recherches sur les cristaux doubleurs de fréquence ont fait émerger une discipline nouvelle : l'ingénierie cristalline. De nombreux laboratoires développent cette thématique désormais, et au sein de cette thématique, les recherches ayant pour but la maîtrise, voire la prédiction, de la non-centrosymétrie cristalline y prennent une place importante. Des congrès internationaux sur cette thématique sont organisés, toutes les chimies y contribuent : chimie organique, chimie inorganique, chimie organo-minérale et chimie de coordination ; le chantier est vaste.

Enfin, les recherches sur les matériaux ONL tels que POM et NPP ont contribué à donner une impulsion décisive sur les recherches dans toutes sortes de matériaux organiques, pas seulement pour l'optoélectronique. A la même époque que mes travaux sur le POM, il y avait beaucoup de travaux sur les conducteurs et supraconducteurs organiques. Il y a aussi maintenant les recherches sur l'électronique moléculaire, le magnétisme moléculaire, l'électroluminescence, etc... Pour toutes ces recherches où c'est la propriété visée qui constitue le moteur de l'activité du chercheur, il a fallu faire admettre à la communauté des chimistes organiciens traditionnels que l'on pouvait faire de la synthèse organique en vue d'une propriété physique spécifique, et non pas forcément pour mettre au point des réactions nouvelles ou élucider des mécanismes réactionnels, et que cela n'était pas honteux. Peu à peu sont apparues des revues spécifiquement consacrées à ce type de chimie ; la liste est désormais assez longue et je citerais (en sélectionnant) : *Chemistry of Materials*, *Journal of Materials Chemistry*, *Advanced Materials*. De nombreux articles sur la chimie des

matériaux se trouvent aussi dans les revues traditionnelles les plus prestigieuses.

Je terminerai en conseillant au jeune chimiste débutant dans la recherche de ne pas hésiter à se lancer dans un domaine pluridisciplinaire. J'étais chimiste et cela m'a beaucoup plu de m'engager le plus loin possible dans la physique. Les sciences biologiques constituent aujourd'hui un domaine de recherche en pleine expansion. Quand on est chimiste organicien, il ne faut pas hésiter à se lancer dans ce domaine, et pourquoi pas en y associant de la physique. Avec Frédéric Bolze, jeune maître de conférence récemment recruté, nous nous sommes engagés au laboratoire dans ce que j'appellerais la « bio-photonique moléculaire ». C'est une évolution logique à tout ce que je viens de décrire, où toute l'expérience accumulée depuis vingt-cinq ans dans le domaine de l'optique non-linéaire s'avère extrêmement utile. Et là encore, nos efforts synthétiques vont certainement nous conduire à mettre au point de nouveaux matériaux que l'on pourra exploiter dans des milieux biologiques. J'ai bon espoir pour tous ces travaux en cours.

Notes et références

- [1] Jacques J., *Les confessions d'un chimiste ordinaire*, Seuil, 1981. Jean Jacques est aussi l'auteur de *La molécule et son double*, Hachette, La Villette (1992) que je conseille à tous mes étudiants en cours de stéréochimie, de *L'imprévu ou la science des objets trouvés*, Éd. Odile Jacob (1990), d'un ouvrage très documenté sur Marcellin Berthelot *Berthelot - Autopsie d'un mythe*, Belin, Paris (1987) et dernièrement, d'un livre autobiographique : *Un chimiste au passé simple*, Éd. Odile Jacob (2000).
- [2] Pasteur L., *C. R. Acad. Sc.*, **1848**, 26, p. 553 ; *Ann. Chim. Phys.*, **1848**, 24, p. 442.
- [3] Le Bel J.A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1874**, 22, p. 337.
- [4] Van't Hoff J.H., *Die Lagerung der Atom und Raume*, 2nd ed., 1894, p. 30.
- [5] Curie P., Sur la symétrie dans les phénomènes physiques - Symétrie d'un champ électrique et du champ magnétique, *Journal de Physique*, **1894**, 3^e série, t. III, p. 393.
- [6] Jaeger F.M., *Le principe de Curie et ses applications*, Gauthier Villars, Paris, 1925.
- [7] Martin R.H., The helicenes, *Angew. Chem.*, **1974**, 86, p. 727 ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, 13, p. 649.
- [8] Martin R.H., M.J. Marchant, Resolution and optical properties ($[\alpha]_{\text{max}}$, ORD and CD) of hepta-, octa-, and nonahelicene, *Tetrahedron*, **1974**, 30, p. 343.
- [9] Tsoucaris G., Balavoine G., Moradpour A., Nicoud J.-F., Kagan H., Intérêt des structures hélicoïdales en synthèse asymétrique par la lumière circulairement polarisée, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1971**, 272, p. 1271.
- [10] Moradpour A., Nicoud J.-F., Balavoine G., Kagan H., Tsoucaris G., Photochemistry with circularly polarized light. The synthesis of optically active hexahelicene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, p. 2353.
- [11] J'avais en effet atteint la limite d'âge pour le sursis, et comme j'avais une parfaite santé, j'avais été déclaré « bon pour le service » et je n'avais pas été réformé. Aujourd'hui, ce problème n'existe plus pour les jeunes.
- [12] Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., Weinreich G., Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Letters*, **1961**, 7, p. 118.
- [13] A l'époque, on n'en avait pas conscience, mais il est clair que la petite entité tétraédrique non-centrosymétrique SiO₄ constitue ce que l'on appelle aujourd'hui un chromophore octupolaire.
- [14] En réalité, un racémique peut conduire à une structure non-centrosymétrique ; des cas sont connus, mais cela demeure assez rare.
- [15] Kurtz S.K., Perry T.T., A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials, *J. Appl. Phys.*, **1968**, 39, p. 3798.
- [16] *Opto & Laser Europe*, sept. **2002**, 29-30 (<http://optics.org/articles/ole/7/8/3/1/>) ; *Inertial Confinement Fusion* (<http://crystals.llnl.gov/icf.html>).

- [17] *National Ignition Facility/KDP Crystals*, Lawrence Livermore Laboratory, États-Unis (<http://crystals.llnl.gov/nif-kdp.html>).
- [18] EFISH pour « Electric Field Induced Second Harmonic » ; c'est un montage qui permet la mesure de l'hyperpolarisabilité quadratique de molécules organiques polaires, en observant le signal de second harmonique résultant de l'orientation des molécules en solution soumises à un intense champ électrique statique externe.
- [19] Oudar J.-L., Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, p. 446.
- [20] Les chromophores octupolaires 2D ou 3D, hyperpolarisables et à dipôles nuls par symétrie, seront développés bien plus tard par Joseph Zyss.
- [21] Oudar J.-L., Chemla D., An efficient organic crystal for nonlinear optics: methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, p. 2699.
- [22] Jerphagnon J., Chemla D., Les matériaux de l'optique non-linéaire, *La Recherche*, **1978**, 86, p. 121.
- [23] Knipe A.C., Intramolecular reactions, an organic practical project, *J. Chem. Ed.*, **1974**, 51, p. 209.
- [24] Smiles S., *J. Chem. Soc.*, **1931**, p. 2364.
- [25] Bayles R., Johnson M.C., Maisey R.F., Turner R.W., The Smiles rearrangement of 2-aryloxy-2-methylpropanamides. Synthesis of N-Aryl-2-hydroxy-2-methylpropanamides, *Synthesis*, **1977**, p. 31.
- [26] Truce W.E., Kreider E.M., Brand W.W., The Smiles and related rearrangements of aromatic systems, *Organic Reactions*, vol. 18, **1970**, p. 99-205.
- [27] Levine B.F., Bethea C.G., Thurmond C.D., Lynch R.T., Bernstein J.L., An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline, *J. Appl. Phys.*, **1979**, 50, p. 2523.
- [28] 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide, *Organic Syntheses*, Collective vol. IV, Wiley, New York, **1963**, p. 654.
- [29] Shiro M., Yamakawa M., Kubota T., The crystal and molecular structures of 3-methyl-4-nitropyridine-N-oxide and 3,5-dimethyl-4-nitropyridine-N-oxide, *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, p. 1549.
- [30] Zyss J., Chemla D.S., Nicoud J.-F., Demonstration of efficient optically nonlinear crystals with vanishing molecular dipole moment: second harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, p. 4800.
- [31] Zyss J., Oudar J.-L., Relation between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one- or two-dimensional units, *Phys. Rev. A*, **1982**, 26, p. 2028.
- [32] Zyss J., Nicoud J.-F., Coquillay M., Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation: N-(4-nitrophenyl)prolinol (NPP), *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, p. 4160-4167.
- [33] Shekunov B.Y., Shepherd E.E.A., Sherwood J.N., Simpson G.S., Growth and perfection of organic nonlinear optical materials. Kinetics and mechanism of the growth of N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP) crystals from methanol and toluene solution, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 7130.
- [34] Tam W., Guerin B., Calabrese J.C., Stevenson S., 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (MMONS): crystal structure of a highly efficient material for second-harmonic generation, *Chem. Phys. Letters*, **1989**, 154, p. 93.
- [35] Serbutoviez C., Nicoud J.-F., Fischer J., Ledoux I., Zyss J., Crystalline zwitterionic stilbazolium derivatives with large quadratic optical nonlinearities, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, p. 1358.



Jean-François Nicoud
est professeur à l'Université Louis Pasteur
de Strasbourg*.

* Université Louis Pasteur – Strasbourg I,
Groupe des Matériaux organiques – IPCMS
(UMR 7504), 23 rue du Loess, BP 43, 67034

Strasbourg Cedex 2.

Tél. : 03 88 10 71 55. Fax : 03 88 10 72 46.

Courriel : nicoud@ipcms.u-strasbg.fr

<http://www-ipcms.u-strasbg.fr/gmo/fgmo-fr.html>

Retrouvez la SFC et L'Actualité Chimique sur la toile

<http://www.sfc.fr>