

# Matériaux moléculaires et photonique

## Introduction

Jacques Delaire et Jean-Pierre Desvergne, coordinateurs

La **photonique** est un domaine de la physique appliquée, dérivé de l'optique, qui concerne le contrôle, la manipulation, le transfert et le stockage de l'information à l'aide de la **lumière**.

La photonique étudie l'émission, la transmission, l'amplification, la détection, la modulation et l'extinction de la lumière. Le nom dérive de la particule élémentaire de la lumière, le photon (qui vient lui-même du grec  $\varphi\omicron\tau\omicron\nu$ , *lumière*).

Les applications de la photonique sont nombreuses et font maintenant partie du quotidien de millions d'utilisateurs. Les télécommunications en sont une des principales applications : la **fibres optiques**, par exemple, permet de faire circuler plus d'information à une vitesse supérieure sur Internet. On peut citer aussi comme objets courants : les dispositifs de lecture de CD, de codes à barres, leurs supports d'information, les lasers, la télévision et autres afficheurs optiques (écrans plats LCD et plasma...), et bien sûr la téléphonie mobile qui offre et va offrir toute une série de nouveaux services liés à la photonique...

De nombreux secteurs bénéficient des avancées de la photonique : aérospatiale, médecine, sécurité, transport, environnement, informatique (fabrication de microcircuits), contrôle de procédés industriels, énergie (photovoltaïque...), etc. L'un des domaines en pleine croissance est la biophotonique, où les technologies photoniques sont utilisées pour développer de nouvelles procédures et techniques en biotechnologie, microbiologie, médecine, chirurgie et autres sciences de la vie, incluant la médecine vétérinaire (puces à ADN, marqueurs et sondes *in vivo*, chirurgie lasers...).

Ces secteurs en plein essor, ou en émergence, nécessitent de développer des **matériaux** dédiés ayant des fonctionnalités nouvelles, où l'absorption de la lumière engendre une cascade spécifique d'évènements physico-chimiques et

chimiques qu'il est nécessaire de produire et de maîtriser à des échelles de temps de plus en plus courtes et sur des dimensions de plus en plus petites. L'objet de ce chapitre est d'illustrer par des exemples sélectionnés la relation duale matériau/photonique en dégagant le rôle de l'organisation macroscopique et moléculaire sur les propriétés requises. Bien que celles-ci soient le plus souvent multiples et interconnectées, avec des couplages qui doivent être pris en compte dans leur ensemble, nous avons choisi de classer les matériaux suivant leurs propriétés photoinduites. Par ailleurs, dans la course effrénée vers une miniaturisation et une efficacité accrues des dispositifs de demain, on montrera que les événements étudiés à l'échelle de la molécule unique ont pris un intérêt grandissant. Dans ce défi toujours plus exacerbé, une compétition stimulante entre matériaux organiques et matériaux inorganiques s'est dessinée, avec parfois une approche hybride qui illustre la puissance créatrice des acteurs de la chimie.



J. Delaire

### Jacques Delaire

est professeur et directeur du Laboratoire de photophysique et de photochimie supramoléculaire et macromoléculaire (PPSM), ENS Cachan\*.

### Jean-Pierre Desvergne

est directeur de recherche CNRS, directeur Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) Matériaux en Aquitaine, Université de Bordeaux 1.



J.-P. Desvergne

\* PPSM Bâtiment d'Alembert, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Courriel : [jdelaire@ppsm.ens-cachan.fr](mailto:jdelaire@ppsm.ens-cachan.fr)  
 \*\* Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.  
 Courriel : [jp.desvergne@ism.u-bordeaux1.fr](mailto:jp.desvergne@ism.u-bordeaux1.fr)

## La photocommutation

### Des verres photochromiques aux machines moléculaires

Keitaro Nakatani et Jean-Claude Micheau

**Résumé** Les molécules photoconvertibles peuvent être exploitées à des fins diverses, des verres photochromiques à transmission variable aux machines moléculaires. Leur développement est lié à la possibilité de commuter très rapidement (sub-picoseconde), de manière répétitive et réversible, ainsi qu'au caractère moléculaire de la transformation, potentiellement exploitable dans les nanosystèmes. Une large variété de propriétés peut être commutée : structurale, mécanique, magnétique, optique...

**Mots-clés** **Photoconversion, photochromisme, mémoires, interrupteurs.**

**Abstract** **From photochromic glasses to molecular machines: the photoswitching**

Photoswitchable systems can be used for various purposes, from photochromic tunable transmission glasses to molecular machines. Owing to their molecular size and to their repeatable and reversible switching ability in the sub-picosecond time range, they are potentially exploitable in nanosystems. A variety of properties can be photoswitched: structural, mechanical, magnetic, optical...

**Keywords** **Photoswitching, photochromism, memories, switches.**

Sous l'action de la lumière, une molécule photochromique A se transforme en une nouvelle espèce B. Il s'agit d'une véritable réaction chimique, réversible, au cours de laquelle toutes les propriétés physico-chimiques sont modifiées ; en particulier, le spectre d'absorption UV/visible de B est très différent de celui de A (figure 1). Les verres à changement de teinte, connus depuis les années 1970, sont l'une des applications les plus connues du photochromisme.

Cependant, les enjeux et les applications potentiels de la photoconversion sont aujourd'hui beaucoup plus larges. Outre le contraste des propriétés entre les formes A et B qui doit être important, les critères recherchés dans les molécules photochromes sont notamment l'absence de réaction spontanée, une bonne réversibilité de la réaction et un bon rendement quantique. À cela, s'ajoute la nécessité de pouvoir mettre en œuvre des matériaux de morphologie adéquate pour des applications réelles. Aussi de nos jours, des chimistes de synthèse, théoriciens, physico-chimistes et même physiciens et biologistes s'attellent à la problématique « photochromes ». Bien que de nombreuses familles de molécules photochromiques soient d'ores et déjà connues [1], le développement de l'optoélectronique moléculaire nécessite la conception (« design ») et la synthèse de nouveaux systèmes photoactivables [2-3].

La sélection des molécules les plus efficaces passe par la compréhension de l'acte photochromique élémentaire. Cette approche nécessite la mise en œuvre de diverses techniques spectroscopiques qui ont bénéficié récemment d'importants développements instrumentaux. La mise au point de nouveaux outils de modélisation permet la réalisation de calculs théoriques qui laissent entrevoir des

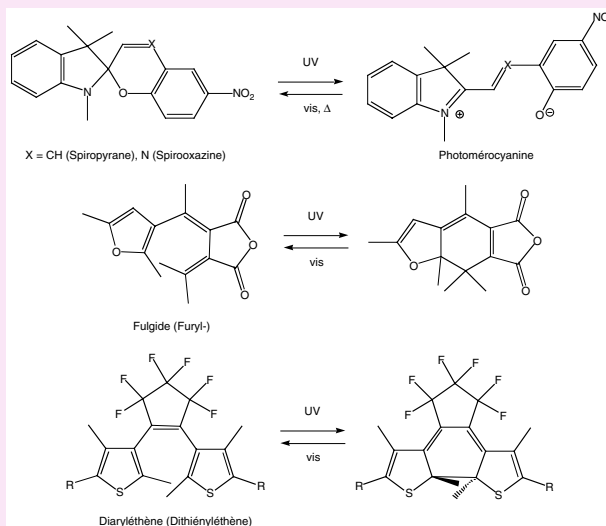
perspectives remarquables comme la lecture non destructive des mémoires optiques, la réalisation de circuits logiques purement photoniques, les machines moléculaires, les systèmes bio-inspirés, ou encore la maîtrise de la photodégradation.

## Les « grandes » familles de photochromes organiques

La richesse des réactions menant à la photoconversion permet difficilement d'être exhaustif lorsqu'il s'agit d'en faire un inventaire, même lorsqu'on se limite principalement aux photochromes purement organiques. Une première classification des photochromes est celle basée sur leur comportement, qui les qualifie de « type P » et de « type T » (voir encadré 1). Le « type » détermine les applications potentielles. En termes de réaction, les composés les plus

### Encadré 1

#### Différents photochromes de types P et T



Les possibilités de variation sont quasi infinies autour des « squelettes » de base de grandes familles de photochromes organiques, pour moduler les propriétés physico-chimiques : ici, des exemples de base de photochromes de type T (spiropyrane, spirooxazine) et de type P (fulgide, diaryléthène).

« Type P » signifie que la réaction  $B \rightarrow A$  ne peut avoir lieu que sous l'effet d'une irradiation (P : photochimique), alors que « type T » signifie que B revient spontanément sous la forme A en franchissant la barrière d'activation à l'état fondamental (T : thermique).

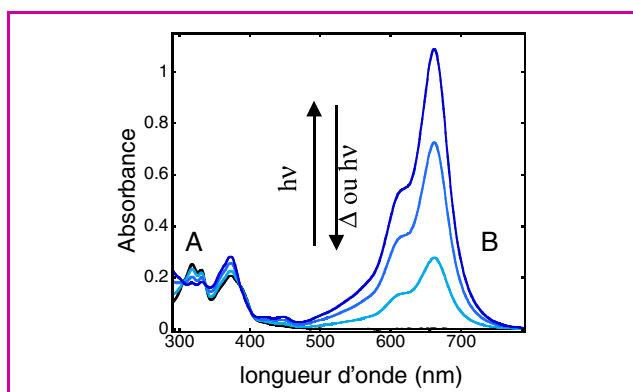


Figure 1 - La photoconversion est basée sur la transformation photochimique d'une espèce photochromique A en son photoisomère B. La réaction est réversible. Elle est photoinduite dans le sens A +  $h\nu \rightarrow$  B par irradiation de A et dans le sens B +  $h\nu \rightarrow$  A par irradiation de B. Elle peut être aussi spontanée dans le sens B  $\rightarrow$  A ( $\Delta$ ). Ici, elle est illustrée par l'intensification du spectre.

recherchés pour le photochromisme sont le siège d'une réaction péricyclique à six électrons.

### Spiropyranes, spirooxazines, benzopyranes et naphthopyranes

Les spiropyranes ont constitué la première génération de photochromes organiques. C'est une ouverture de cycle qui provoque le photochromisme en augmentant la conjugaison. Cependant, à cause de leur photodégradation trop importante, ils ont été détrônés peu à peu par des composés structurellement voisins mais plus résistants : les spirooxazines. Quoique structurellement proches des spiropyranes, les benzopyranes ou les naphthopyranes sont traditionnellement considérés comme une classe à part. Ils se caractérisent par une bonne résistance à la photodégradation et un spectre décalé vers le rouge. Ce sont généralement des photochromes de type T.

### Fulgides et diaryléthènes

Les fulgides et les diaryléthènes mettent en jeu une photoisomérisation hexatriène-1,3,5/cyclohexadiène-1,3. Dans ce cas, c'est une cyclisation qui provoque l'augmentation de la conjugaison. Les fulgides et les diaryléthènes sont pratiquement tous de type P. Les diaryléthènes résistent bien à la photodégradation et possèdent des records de « longévité ».

### Autres photochromes

L'isomérisation E/Z d'une double liaison (stilbènes, azoïques, polyènes conjugués et indigos) donne généralement lieu à des photochromes de type P. La tautomérie céto-énolique (anils, cétones aromatiques ortho-alkylées), la rupture homolytique (hexaarylbisimidazoles, triphénylméthanés) sont aussi mises en œuvre dans divers systèmes photochromiques. Dans certains complexes de coordination, le photochromisme est lié soit à l'isomérisation des ligands, soit à une transition de spin [4].

### Vers de nouveaux photochromes...

On constate un effort continu visant soit à la fonctionnalisation de séries connues, soit au « rajeunissement » de séries anciennes plus ou moins oubliées, soit carrément à la découverte de nouveaux motifs photochromiques. Quelques tentatives remarquables sont à signaler : le couplage de deux spirooxazines, de deux naphthopyranes ou d'une spirooxazine et d'un naphthopyrane, ou encore le couplage de deux diaryléthènes. Grâce à ses propriétés remarquables, ce dernier motif connaît un grand succès et est à l'origine de nombreux nouveaux systèmes. La synthèse de ces nouveaux photochromes a été rendue possible par un effort continu de développement de nouvelles méthodes de fonctionnalisation, ainsi que la rationalisation, la simplification et l'optimisation de méthodes existantes. Le réexamen systématique de séries tombées dans l'oubli est une source d'inspiration féconde. Cette approche a permis le développement de nouvelles molécules photochromes, dans le but de découvrir de nouveaux systèmes, car il est bien évident que toutes les possibilités sont loin d'avoir été imaginées.

## Comprendre le photochromisme

Les études de mécanisme complètent les études structurales. Elles ont pour but la compréhension de l'acte élémentaire, l'élucidation des processus, le dénombrement des isomères, la détermination des paramètres d'activation et des diagrammes énergétiques, la mesure des rendements quantiques, le calcul des spectres des espèces transitoires, etc. Il est fondamental de parvenir à une description précise des mécanismes pour améliorer les performances des composés existants, prévoir l'élaboration de nouveaux dérivés ciblés et contrôler la photodégradation.

Les progrès récents des techniques spectroscopiques résolues en temps permettent désormais d'étudier les différentes étapes élémentaires du photochromisme avec des résolutions temporelles pouvant atteindre 10 fs ( $10^{-14}$  s !) [2]. La séquence complète de photoisomérisation sur une échelle de temps de 100 ps a été détaillée grâce à la spectrométrie de masse résolue en temps couplée à la spectroscopie photoélectronique (voir l'article de L. Poisson *et al.*, p. 62 de ce numéro) [5]. Par ces vitesses de commutation extrêmement rapides, les photochromes sont des candidats de choix pour la transmission et le traitement des données à très haut débit à l'échelle moléculaire.

D'un autre côté, l'analyse numérique des courbes cinétiques, enregistrées aux temps longs grâce à la RMN multinoyaux ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) [6], permet la détermination structurale des photoisomères, l'établissement des mécanismes, la détermination des rendements quantiques et la rationalisation des effets de solvant et de substituants (*figure 2*). Grâce aux méthodes d'analyse cinétique, il est possible de déterminer les rendements quantiques de photocoloration et de photoblanchiment, ainsi que les spectres en absorption molaire des photoisomères labiles. Metelitsa *et al.* ont déterminé l'ensemble des paramètres photochromiques d'une série de spirooxazines et établi des relations structure/propriétés [7]. Des phénomènes de solvatochromisme ont également été interprétés.

L'élucidation des chemins réactionnels et la nature des états de transition constituent des questions fondamentales auxquelles il est nécessaire de savoir répondre. On fait appel à des calculs théoriques pour préciser l'énergie totale, la géométrie, la structure électronique et les spectres d'absorption des molécules photochromiques [3], ainsi que la nature des intermédiaires réactionnels.

La photodégradation est un ensemble de processus irréversibles qui conduisent tôt ou tard à la perte du photochromisme. Une réaction parasite avec un rendement quantique de  $10^{-3}$  détruit le photochromisme en seulement mille photocommutations entre les formes A et B. Une grande

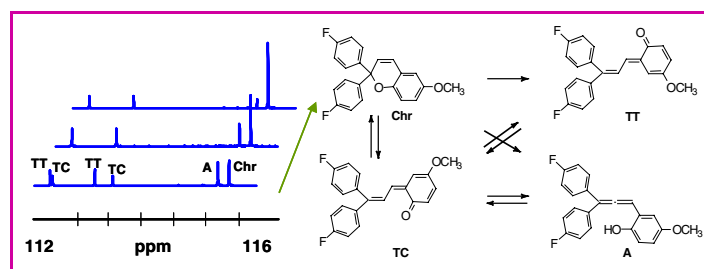


Figure 2 - Suivi cinétique du photochromisme d'un chromène (Chr) en RMN du  $^{19}\text{F}$ .

À noter, la formation de deux mérocyanines (TT et TC) et d'un allène (A). Les analyses cinétiques développées par Delbaere *et al.* [6] permettent de quantifier l'importance relative de chacun des processus photochimiques ou thermiques.

partie de la photodégradation provient de phénomènes de photooxydation, mais la photodégradation en l'absence d'oxygène est également possible [8]. C'est une des limitations majeures aux applications. De nombreux travaux s'attachent à comprendre l'origine de la photodégradation et à définir les structures les plus résistantes et les conditions les moins propices à la dégradation.

## Des applications potentielles...

L'incorporation de fonctions spécifiques sur les séries éprouvées constitue une source importante de nouveaux photochromes en valorisant les propriétés de commutation associées au changement de couleur.

La présence de quinoléines ou d'éther-couronnes sur des composés spiro- ou de groupements pyridine sur des diaryléthènes sont différentes voies qui sont explorées pour tenter d'obtenir des photochromes répondant sélectivement à la présence de certains ions en solution.

Coudret *et al.* cherchent à réaliser une photocommutation sur un fil moléculaire en mettant en œuvre des composés diaryléthène-complexes du ruthénium capables de passer d'un état conducteur à un état isolant de manière contrôlée [9]. Ils ont montré que la présence de la bande d'intervallence était associée à l'état ouvert ou fermé du photochrome. L'association naphtopyrane/dithiafulvalène est une autre voie pour réaliser l'interaction entre une entité photochromique et une entité électroactive.

Plusieurs groupes ont cherché à réaliser des fonctions logiques à l'aide de matériaux photochromes [10], car on pense que les progrès des télécommunications vers le « tout optique » pourraient passer par des systèmes fondés sur la photocommutation moléculaire. Par exemple, la photoisomérisation UV d'un spiropyrane peut être exploitée pour bloquer une radiation visible. Pour cela, il faut un photochrome sensible à l'UV mais insensible au visible. En construisant des montages optiques appropriés (*figure 3*),

on peut réaliser des fonctions logiques universelles comme la porte NOR à trois entrées [11].

Bien qu'encore éloigné des applications, ce type de recherche a le mérite de poser des questions de base comme le contrôle des vitesses de photocommutation et la maîtrise de la photodégradation. Il faut que les opérations de commande, d'effacement et d'analyse soient complètement indépendantes. On s'oriente donc soit vers l'utilisation de lumière d'analyse IR en jouant sur la réflectivité ou l'indice de réfraction [2], soit vers des molécules dont le photochromisme direct et inverse et la photoluminescence sont accessibles indépendamment en irradiant dans différentes régions du spectre UV/visible [12]. L'introduction de la fluorescence connaît un engouement important ces dernières années [13]. Cette approche est particulièrement intéressante, car elle permet une « réduction » de la taille du composant jusqu'au niveau moléculaire.

Au niveau des applications plus concrètes, signalons une tentative, dès 1992, de réalisation d'un disque optique à base d'un oxazolyfulgide. Après enregistrement, il a été possible de le lire plus d'une vingtaine de fois sans photodégradation notable [2]. Des commutations « tout optique » ont également été réalisées à l'aide d'un film mince dopé avec un spiropyrane. La lumière de commande était un laser nanoseconde pulsé, l'analyse étant basée sur un changement d'indice de réfraction.

La photocommutation sous irradiation UV/visible n'est pas l'apanage des molécules purement organiques : certains complexes de coordination présentent des comportements similaires. Dans ce type de matériaux, le principal processus magnétique photoinduit est une transition de spin qui s'accompagne aussi d'un changement des propriétés optiques entre deux états (bas spin et haut spin), d'où sa parenté avec le photochromisme. Cependant, ce phénomène est rarement observé au-dessus de 100 K. À plus haute température, le système est thermiquement réversible. Pour se rapprocher de températures plus accessibles, on peut jouer sur la nature des ligands et la transition de phase liée au cycle d'hystérésis thermique [3, 14].

Une approche alternative proposée par Yu *et al.* consiste à coupler un photochrome organique avec un milieu magnétique. On peut ainsi espérer moduler de façon réversible les propriétés magnétiques du milieu en fonction de la réponse du photochrome à un stimulus lumineux [15]. Ces recherches ouvrent la voie vers la réalisation d'aimants moléculaires photocommutables.

Le moyen le plus simple d'obtenir un polymère photochromique est d'y incorporer des azobenzènes [16]. Leur photoisomérisation trans/cis réversible y entraîne des variations structurales importantes à cause des interactions entre le pigment photochromique et la matrice polymère. Ce type d'interactions est amplifié lorsque le photochrome est lié à un polymère cristallin [2] par une liaison covalente. Les déplacements de matière ou les orientations photoinduites permettent la création de réseaux holographiques de surface dans des azobenzènes polymérisés ou « monomères » vitreux (voir ci-après) [17]. Delaire *et al.* ont analysé les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ces matériaux [2]. D'autres travaux ont exploré les propriétés de gels de silice dopés par des spiropyranes. Divers couplages entre le photochrome et la matrice ont été mis en évidence. Des études en présence d'alcoxydes métalliques visent à simuler le comportement du photochrome dans un milieu sol-gel.

Actuellement, on assiste au développement de matériaux organiques photochromes « monomères » vitreux ou

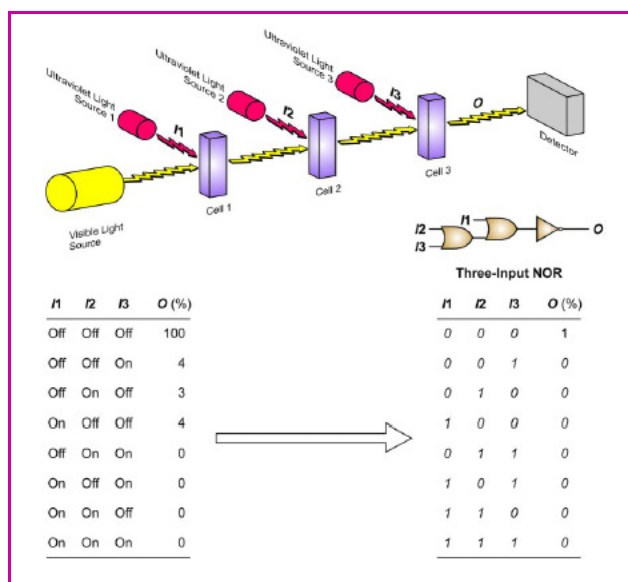


Figure 3 - Création de portes logiques à l'aide de systèmes photochromiques.

Le signal optique visible allant de la source au détecteur est bloqué ou non lors de la traversée de solutions photochromiques dont la transmittance est commandée par des sources UV. La table de caractère NOR à trois entrées a été construite à partir des mesures réalisées avec ou sans irradiation [11]. © 2002 National Academy of Sciences, E.-U.

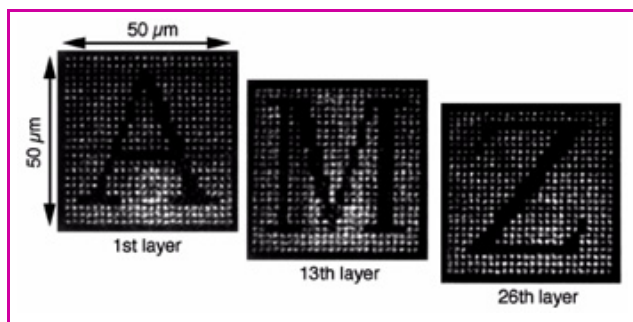


Figure 4 - L'absorption biphotonique permet de gagner en résolution pour l'écriture 3D.

Les 26 lettres de l'alphabet peuvent tenir dans un cube d'une centaine de μm de côté. L'utilisation des photochromes permet de modifier les données sur chaque bit de manière quasi illimitée [2]. © 1998 Optical Society of America.

cristallins « sans excipient » qui ne nécessitent pas d'apport de matrice. On peut citer l'exemple d'azobenzènes vitreux [18] ou de diaryléthènes cristallins [2]. Cependant, un inconvénient des milieux cristallisés provient des changements de densité associés à la photoisomérisation. En effet, les deux photoisomères ne cristallisent pas forcément dans le même système. Cela donne lieu au curieux phénomène des « cristaux sauteurs » [3]. Dans le cas des spiropyranes, la taille et l'origine des cristaux peuvent également influencer les longueurs d'onde d'absorption et les temps de décoloration.

L'absorption à deux photons permet de définir parfaitement la zone à irradier, par l'utilisation de faisceaux convergents. Khodorkovski *et al.* ont étudié le transfert d'énergie résonnant entre un absorbeur biphotonique, qui joue le rôle de donneur fluorescent, et une spirooxazine jouant le rôle d'accepteur photochromique [19]. La spirooxazine s'ouvre sous l'influence du transfert d'énergie résonnant après absorption biphotonique par le diphenyl carbazole. La haute définition des phénomènes biphotoniques a permis à Kawata *et al.* d'inscrire les vingt-six lettres de l'alphabet dans un cube de l'ordre de 100 μm (figure 4) [2].

La présence d'éléments photochromiques dans des molécules tensioactives permet de moduler leurs propriétés, et ainsi de les faire participer à une transition de phase induite photochimiquement ou à un phénomène de gélification [20]. À l'aide d'un diaryléthène portant des groupements amide gélifiables, Feringa a réalisé un système dont les différents états sont interconvertibles par des cycles thermiques ou d'irradiation [1d]. En incorporant un azobenzène dans un cristal liquide approprié, Ikeda *et al.* ont obtenu un film qui se plie ou se déplie dans une direction donnée sous l'action d'une lumière polarisée linéairement [21]. Des systèmes similaires fondés sur la photoisomérisation d'un azobenzène réorientant un cristal liquide ont été utilisés pour des enregistrements d'hologrammes en temps réel.

Les moteurs moléculaires alimentés photochimiquement constituent des exemples de systèmes photochromiques particulièrement sophistiqués. Un moteur moléculaire linéaire a été réalisé à partir d'un rotaxane (voir encadré 2) [1d]. C'est une molécule en forme d'haltère enfilée dans un anneau. Elle se comporte comme une navette quand l'anneau va d'une extrémité à l'autre sous l'influence d'une isomérisation E/Z. On obtient ainsi un « piston » moléculaire. La barre de jonction est constituée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. Lorsque ces molécules sont déposées en monocouche sur un substrat d'or, ce

changement induit photochimiquement est suffisant pour déplacer une microgoutte de diiodométhane sur un plan incliné. Ce type de systèmes possède des applications potentielles en microfluidique.

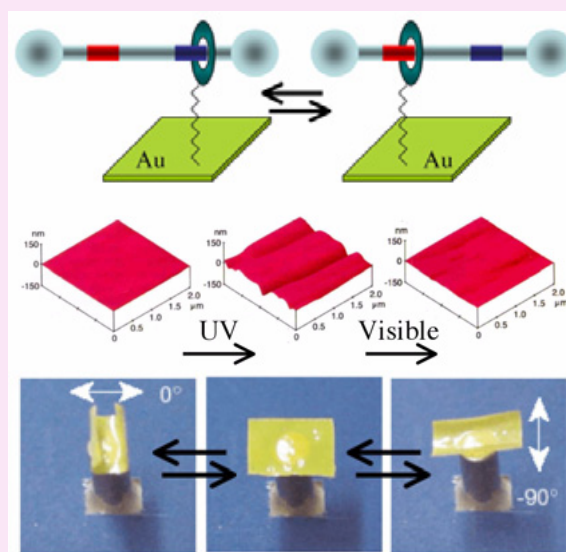
Le premier « moteur » moléculaire rotatif a été présenté en 1999. Il est fondé sur la photoisomérisation cis/trans d'un alcène encombré. La rotation unidirectionnelle est gouvernée par deux carbones asymétriques présents sur la molécule. D'autres systèmes dont la rotation est fondée sur le système hexatriène/cyclohexadiène sont en cours d'investigation au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (Cemes, CNRS, Toulouse).

La présence d'un azobenzène sur un peptide permet d'étudier l'influence de la photoisomérisation E/Z sur la conformation de la chaîne. En jouant sur les différents modes de fixation, ces expériences ouvrent la voie au contrôle photochimique du repliement des protéines, ce qui permettrait par exemple de photomoduler une activité enzymatique ou de contrôler la libération d'un principe actif [22] (figure 5).

Des capteurs photomodulables ont été réalisés en fixant de façon covalente des composés photochromes (spiropyrane, vert malachite) sur une matrice polymère et en jouant sur la variation de leurs propriétés de complexation sous irradiation UV [23]. Lorsque le spiropyrane est sous forme fermée, le capteur est passif. Par contre, après irradiation

#### Encadré 2

#### Effets photomécaniques



Des navettes moléculaires aux matériaux, les effets photomécaniques s'observent à toutes les échelles :

- En haut : la photocommutation d'un rotaxane fluoré adsorbé sur une surface d'or conduit à un déplacement de la navette qui vient masquer les parties les plus hydrophobes, augmentant ainsi la polarité de la surface. Ce système est capable de déplacer une microgoutte de diiodométhane.
- Au milieu : des changements topographiques photoinduits réversibles d'une surface de cristal photochrome ont été observés par AFM à l'échelle nanométrique [25]. © 2001 AAAS (American Association for Advancement of Science).
- En bas : les effets photomécaniques photoinduits sont visibles à l'œil nu. Ici, un film de polymère dont les effets photomécaniques, réversibles, peuvent dépendre de la polarisation de l'irradiation [21]. © 2003 Macmillan Publishers Ltd.

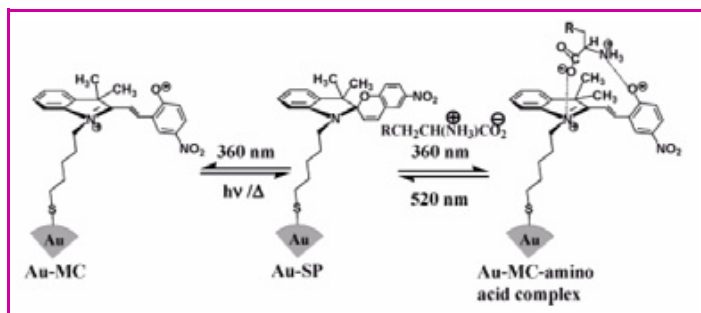


Figure 5 - Ouverture/fermeture d'un spiropyrane attaché sur un cluster d'or.

La fixation de l'acide aminé n'est possible que sur la forme ouverte [22d]. © 2003 American Chemical Society.

UV, le spiropyrane est sous forme ouverte et peut complexer un ion métallique comme le Co(II). La complexation se traduit par un déplacement de la bande d'absorption. Une irradiation avec de la lumière visible libère l'ion métallique et refait passer le spiropyrane dans son état passif. D'un autre côté, les propriétés de complexation du vert malachite ont été mises à profit par Kimura *et al.* pour réaliser des polymères ionoconducteurs photocommutables.

### ... aux applications réelles

Les verres photochromiques organiques ont été mis sur le marché dès le début des années 90. Par rapport aux systèmes précédents à base de sels d'argent, ils présentent, grâce aux structures mises en jeu, l'avantage d'une grande variété de teintes très attractives du point de vue commercial (voir encadré 3).

Les principales firmes industrielles impliquées sont PPG Industries et Essilor sous le nom de Transition Optical, Pilkington PLC, Tokuyama Soda, Rodenstock, Mitsubishi et Corning. Le slogan « *right in any light* » résume les propriétés de régulation automatique de la transmittance en fonction de l'éclairement. Cette propriété est fondée sur la notion d'état photostationnaire pour lequel la vitesse photochimique globale est exactement compensée par la vitesse de retour thermique. Plus la lumière UV est intense, plus les lunettes s'assombrissent. Il s'agit généralement de naphthopyranes incorporées dans un film polymère qui sont déposés sous vide en surface du verre. Les phénomènes de photodégradation ont été considérablement réduits par la synthèse de molécules plus stables et en jouant sur la formulation de la matrice polymère par l'adjonction d'amines encombrées qui jouent le rôle d'inhibiteurs de radicaux et de filtre UV. Des progrès restent néanmoins à faire pour accroître la vitesse de retour à la forme claire lorsque l'utilisateur retourne rapidement dans l'obscurité.

L'industrie de la mode ou des gadgets constitue aussi un important débouché commercial.

### Réalisation d'expériences d'intérêt pédagogique

Le photochromisme est un phénomène basé sur une réaction réversible (donc réutilisable plusieurs fois) dont l'aspect spectaculaire est particulièrement attrayant pour réaliser des travaux pratiques de photochimie ou de cinétique, ou plus généralement, pour introduire un cours de physico-chimie organique. Différents systèmes photochromiques peuvent être utilisés à cet effet [1a, 24]:

spiropyranes, leuco-dérivé du vert malachite, dimère de triphényl imidazolyl, ou encore, parmi les complexes de coordination, le dithizonate de mercure. Il est caractérisé par une réaction de photoisomérisation mettant en jeu un changement de mode de complexation du ligand au métal, accompagné d'un transfert de proton entre deux atomes d'azote. Des molécules photochromiques sont également disponibles dans le commerce.

### Conclusion

Cet article tente de replacer dans un contexte plus général l'activité des différents groupes français actifs dans le domaine de la photocommutation et du photochromisme organiques. La couverture bibliographique (non exhaustive) a été limitée principalement à la période 2000-2006. Après avoir défini (sans entrer dans les détails) les principales notions et concepts nécessaires à une bonne appréhension du sujet, l'accent a été mis sur les développements récents, la prospective et les applications potentielles. Ce tour d'horizon rapide montre que les recherches sur le photochromisme ne se limitent pas à la conception de nouvelles molécules pour le changement de couleur, mais s'insèrent bien dans des problématiques plus larges (photonique, magnétisme, capteurs, matériaux, technologies de la communication et de l'information...), en interaction avec les recherches de pointe (nanosciences, phénomènes biphotoniques...). L'ingénierie et la synthèse de ces molécules photosensibles sont actuellement en plein essor et les chimistes et physico-chimistes français contribuent pleinement à cet effort de recherche de haut niveau.

#### Encadré 3

##### Applications des photochromes



Des plus « sérieuses » aux plus « fun », des applications hautes en couleur de colorants à base de photochrome :

- Textiles photochromiques : mettez du soleil sur votre tee-shirt. Contribution de Technicolor Co. Ltd. (Japon), [www.technicolor-japan.com](http://www.technicolor-japan.com)
- Lunettes photochromiques : elles s'adaptent automatiquement à toutes les situations. Contribution de James Robinson Ltd. (Royaume-Uni), [www.james-robinson.ltd.uk](http://www.james-robinson.ltd.uk)

## Remerciements

Parmi les équipes travaillant dans ce domaine, certaines se sont regroupées dans le GdR international « Phenics » : (Photo-commutation des molécules organiques : systèmes et applications) (GDRI93). Les auteurs les remercient pour leur aide dans la réalisation de cet article.

## Références

- [1] a) Bertelson R.C., *Techniques of Chemistry, III*, G.H. Brown (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971 ; b) *Photochromism, Molecules and Systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent, (eds), Elsevier, Amsterdam, 2003 ; c) *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol. 1-2., J.C. Crano, R.J. Guglielmetti (eds), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999 ; d) *Molecular Switches*, B.L. Feringa (ed), Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [2] Numéro spécial *Photochromism: Memories and Switches*, *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 1683.
- [3] Proceedings of the 4<sup>th</sup> International symposium on photochromism, photoswitchable molecular systems and devices, vol. 1-2, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 430-431, p. 1. Voir en particulier : Maurel F., Aubard J., Samat A., Rajzmann M., Guglielmetti R., Interplay between theory and experiment in organic photochromism: example of spirooxazine ring opening/closing equilibrium, p. 221 et Colombier I., Spagnoli S., Corval A., Baldeck P.L., Giraud M., Léaustic A., Yu P., Strong photomechanical effects in photochromic organic microcrystals, p. 495.
- [4] a) Varret F., Bleuzen A., Boukheddaden K., Bousseksou A., Codjovi Enachescu C., Goujon A., Linares J., Menendez N., Verdaguer M., *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74, p. 2159 ; b) Verdaguer M., Bleuzen A., Lescouëzec R., Marvaud V., Train C., *L'Act. Chim.*, 2005, 290-291, p. 44.
- [5] Poisson L., Raffael K.D., Soep B., Mestdagh J.M., Buntinx G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, 128, p. 3169.
- [6] Delbaere S., Micheau J.-C., Vermeersch G., *Org. Lett.*, 2002, 18, p. 3143.
- [7] Metelitsa A.V., Lokshin V., Micheau J.-C., Samat A., Guglielmetti R., Minkin V.I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, p. 4340.
- [8] a) Demadrille R., Rabourdin A., Campredon M., Giusti G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 168, p. 143 ; b) Pimienta V., Frouté C., Deniel M.H., Lavabre D., Guglielmetti R., Micheau J.-C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, 122, p. 199.
- [9] Launay J.-P., Coudret C., Rapenne G., *L'Act. Chim.*, 2005, 287, p. 45.
- [10] Tian H., Yang S., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, p. 85.
- [11] Raymo F.M., Giordani S., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002, 99, p. 4941.
- [12] Norsten T.B., Branda N.R., *Adv. Mater.*, 2001, 13, p. 347.
- [13] a) Raymo F.M., Tomasulo M., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, p. 7343 ; b) Raymo F.M., Tomasulo M., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, p. 327 ; c) Fukaminato T., Sasaki T., Kawai T., Tamai N., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 14843.
- [14] Létard J.F., Guionneau P., Nguyen O., Sanchez Costa J., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L., *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, p. 4582.
- [15] Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J.F., *Chem. Mater.*, 2001, 13, p. 159.
- [16] Natansohn A., Rochon P., *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 4139.
- [17] a) Lagugné-Labarthe F., Buffeteau T., Sourisseau C., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, 4, p. 235 ; b) Ishow E., Lebon B., He Y., Wang X., Bouteiller L., Galmiche L., Nakatani K., *Chem. Mater.*, 2006, 18, p. 1267.
- [18] Shirota H., *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, p. 75.
- [19] Ghivi R., Kottler Z., Berkovic G., Krief P., Sigalov M., Shapiro L., Huppert D., Khodorkovsky V., Lokshin V., Samat A., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 2005, 5724, p. 13.
- [20] a) Faure D., Gravier J., Labrot T., Desbat B., Oda R., Bassani D.M., *Chem. Commun.*, 2005, p. 1167 ; b) Del Guerso A., Bouas-Laurent H., Desvergne J.-P., Belin C., Reichwagen J., Hopf H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 431, p. 455 ; c) Ahmed S.A., Sallenave X., Fages F., Miedengundert G., Müller W.M., Müller U., Vögtle F., Pozzo J.L., *Langmuir*, 2002, 18, p. 7096.
- [21] Yu Y., Nakano M., Ikeda T., *Nature*, 2003, 425, p. 145.
- [22] a) Renner C., Moroder L., *ChemBioChem*, 2006, 7, p. 868 ; b) Queiroz M.J.R.P., Abreu A.S., Ferreira P.M.T., Oliveira M.M., Dubest R., Aubard J., Samat A., *Org. Lett.*, 2005, 7, p. 4811 ; c) Zhao J., Micheau J.-C., Vargas C., Schiene-Fischer C., *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, p. 6093 ; d) Ipe B.I., Mahima S., Thomas K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 7174.
- [23] a) Byrne R.J., Stitzel S.E., Diamond D., *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, p. 1332 ; b) Kimura K., Yokota G., Yokoyama M., Uda R.M., *Macromolecules*, 2001, 34, p. 2262.
- [24] a) Guglielmetti R., Meyer R., Dupuy C., *J. Chem. Educ.*, 1973, 50, p. 413 ; b) Silversmith E.F., *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, p. 315 ; c) Petersen R.L., Harris G.L., *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, p. 802.
- [25] Irie M., Kobatake S., Horichi M., *Science*, 2001, 291, p. 1769.



K. Nakatani

### Keitaro Nakatani

est professeur à l'École Normale Supérieure de Cachan au Laboratoire photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM)\*.

### Jean-Claude Micheau

est directeur de recherches au CNRS dans l'UMR 5623 à l'Université Paul Sabatier de Toulouse\*\*.



J.-C. Micheau

\* PPSM, UMR CNRS 8531, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan.

Courriel : nakatani@ppsm.ens-cachan.fr

\*\* UMR 5623, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex.

Courriel : michneau@chimie.ups-tlse.fr

# L'électroluminescence a fêté ses cent ans en 2007

Pierre Le Barny et Jean-Paul Pocholle

## Résumé

Cet article décrit le principe de fonctionnement, la structure et les différents domaines d'applications d'une diode électroluminescente. L'accent est mis sur la mise au point et les perspectives qu'offrent les nouvelles sources blanches pour éclairage. Il rappelle ensuite le principe de l'électroluminescence organique et montre l'intérêt des composés phosphorescents en termes de rendement, les performances des diodes obtenues à partir des molécules évaporées et des polymères, les nouvelles techniques de dépôt des composés de faible masse molaire, et enfin, la situation industrielle des matériaux organiques électroluminescents dans le domaine de la visualisation.

## Mots-clés

Diodes électroluminescentes (DEL), jonction p-n, éclairage, électroluminescence organique, matériaux organiques électroluminescents, afficheurs électroluminescents organiques.