

**Ecole Doctorale : SMRE**

**Laboratoire :** Laboratoire de  
Spectrochimie Infrarouge et  
Raman (LASIR)

**Discipline :** Optiques et Lasers –  
Physico-Chimie – Atmosphère

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : PAWŁOWSKA Zuzanna**

**N° d'ordre : 40481**

**JURY :**

**Directeur de Thèse :** Olivier POIZAT, DR CNRS, Université Lille 1 Sciences et Technologies

**Co-Encadrant :** Stéphane ALOÏSE, Maître de Conférences, Université Lille 1 Sciences et Technologies

**Rapporteurs :** Patrice BALDECK, DR CNRS, Université Grenoble 1  
Stefan HAACKE, Professeur, Université Strasbourg

**Membres :** Thomas GUSTAVSSON, DR CNRS, CEA Gif-sur-Yvette  
Patrice JACQUES, Professeur, ENSC Mulhouse

**TITRE DE LA THESE :**

**Etude par spectroscopie d'absorption transitoire ultrarapide de la photophysique de pyridinium betaines, en particulier du processus de photo-transfert de charge intramoléculaire**

**RESUME :**

Ce travail concerne la photophysique en solution de la Pyridinium betaine, 2-Pyridin-1-yl-1H-benzimidazole (SBPa), et de deux dérivés substitués par des groupes mono- ou bi-thiophéniques. Il repose sur un ensemble de mesures par spectroscopies stationnaires et par absorption résolue en temps, complétées par des calculs PCM-(TD)DFT.

Les données d'absorption/émission et de TDDFT révèlent pour SBPa une transition de transfert de charge intramoléculaire  $S_0 \rightarrow S_2(CT)$  intense et fortement solvatochromique, accompagnée d'une considérable variation de moment dipolaire, et une transition d'émission  $S_1 \rightarrow S_0$  dépourvue de solvatochromisme. L'analyse détaillée des formes de bandes et du solvatochromisme, en traitant les solvants protiques et aprotiques séparément, a conduit à une connaissance approfondie des effets de solvants et l'évaluation de quatre moments dipolaires impliqués.

A partir de mesures d'absorption femtoseconde, un schéma complet de la photophysique de SBPa a pu être établi, mettant en jeu deux états CT distincts : l'état  $S_2(CT)$  peuplé initialement conduit par un processus ICT sub-picoseconde à un autre état de transfert de charge  $S_1(CT)$ , parallèlement à la formation de l'état  $S_1$  fluorescent ( $t < 150$  fs). L'examen des effets de solvants suggère que le processus ICT a lieu dans la région inverse de Marcus et est purement contrôlé par le solvant en milieu aprotique.

L'étude analogue des molécules substituées par des groupes mono et bi-thiophéniques montre que le processus de transfert de charge est préservé mais entre en compétition avec une autre voie de désactivation photophysique parallèle impliquant spécifiquement le système  $\pi$  localisé sur les substituants thiophéniques.

**Soutenance le Mardi 18 janvier 2011 à 13 Heures 30**  
**Bâtiment CERLA Salle de Conférences**