

**HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

N° d'ordre : 42176

ALOISE STEPHANE

Ecole doctorale : SMRE

Laboratoire/Etablissement : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman

Discipline : Spectrochimie

JURY :

- Garant de l'habilitation :

Guy Buntinx, *Directeur de Recherche, Université Lille 1, Sciences et Technologies*

- Rapporteurs :

Isabelle Lampre, Professeur, Université de Paris-Sud.

Rémi Métivier, Chargé de Recherche, E.N.S de Cachan

Pascal Plaza, Directeur de Recherche, E.N.S d'Ulm

- Examineurs :

Alexandre Legris, Professeur, Université Lille 1, Sciences et Technologies, Président du Jury.

Bernard Bourguignon, Directeur de Recherche, Université de Paris-Sud, Examineur.

SOUTENANCE le VENDREDI 28 OCTOBRE 2016, 14H, Amphi. P.Glorieux, Bât. CERLA.

TITRE DE L'HDR :

Photochimie de Molécules Organiques Photofonctionnelles Etudiées par Spectroscopie d'Absorption Ultrarapide et Calculs Ab-Initio

RESUME :

La photochimie de Molécules Organiques Photofonctionnelles est un thème éminemment d'actualité comme l'illustre le Prix Nobel de Chimie 2016 sur les Machines Moléculaires. Quel que soit le processus photoinduit recherché, il est toujours accompagnée de processus compétitifs non désirables. Aussi, afin de pouvoir instaurer un dialogue entre photo-réactivité et structure moléculaire (synthèse), une approche multi technique peut s'avérer adéquate. Pour cela, les calculs DFT / TDDFT incluant les états excités permettent d'identifier les points topologiques importants (souvent non discernables expérimentalement) tandis que la spectroscopie résolue en temps permet d'attribuer les dynamiques de désexcitation entre ces points. De plus, le traitement des données transitoires basé sur des méthodes chimiométriques est souvent utile pour lever les ambiguïtés d'interprétation ou obtenir les signatures spectrales des différents états intermédiaires.

Deux exemples de molécules photofonctionnelles seront abordés selon le triptyque spectroscopie résolue en temps, calculs *ab initio* et traitement chimiométrique des données. Tout d'abord, nous présenterons une étude très poussée de la photophysique d'une betaine pyridinium au solvatochromisme négatif (inversion du moment dipolaire à l'état excité) et verrons que le transfert de charge photoinduit se fait en deux étapes. En guise de perspective, nous verrons comment ces molécules peuvent devenir de bons candidats pour mettre en œuvre un transfert de cation intramoléculaire photo-induit. Nous présenterons ensuite divers résultats de molécules photochromes (interrupteur moléculaire) dont une série concernant les diaryléthènes pontés, bloqués dans une conformation photoactive. Un projet d'utilisation des diaryléthènes dans des films élastomères pour obtenir des actionneurs photo-actifs (effet opto-mécanique) sera ensuite présenté.

**HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

N° order : 42176

ALOISE STEPHANE

Doctoral School : SMRE

Laboratory/Institution : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman

Discipline : Spectrochemistry

HDR COMMITTEE :

- Supervisor : Guy Buntinx, Directeur de Recherche, Université Lille 1, Sciences et Technologies
- Referees :
 - Isabelle Lampre, Professeur, Université de Paris-Sud.
 - Rémi Métivier, Chargé de Recherche, E.N.S de Cachan
 - Pascal Plaza, Directeur de Recherche, E.N.S d'Ulm
- Examiners :
 - Alexandre Legris, Professeur, Université Lille 1, Sciences et Technologies, Président du Jury.
 - Bernard Bourguignon, Directeur de Recherche, Université de Paris-Sud, Examineur.

SOUTENANCE le VENDREDI 28 OCTOBRE 2016, 14H, Amphi. P.Glorieux, Bât. CERLA.

TITLE OF THE HDR :

**Photochemistry Of Photofunctional Organic Molecules Studied By
Ultrafast Absorption Spectroscopy And Ab-Initio Calculations.**

ABSTRACT :

The chemistry of photofunctional molecules is an eminent hot topic as demonstrated by the 2016 Chemistry Nobel Prize dedicated to the 'Molecular Machine'. However, for any photoinduced process, there are always accompanying undesirable competitive processes. Consequently, in order to establish a genuine dialogue between photoreactivity and molecular structure (synthesis) a multi-field approach is required. With this aim, DFT/TDDFT calculations including excited states make it possible to identify the important topologic points (not always detectable experimentally), while time- resolved spectroscopy affords a real-time assignment of the dynamics of desexcitation between those points. And as a complement, transient data treatment based on chemometric tools can be useful to avoid ambiguities in interpretations or even to find the spectral signature of individual intermediates.

Two examples of studies of photofunctional molecules using this jointed approach (*ab initio* calculations, transient spectroscopy and chemometric data treatment) will be presented. First, we present an investigation on a pyridium betaine displaying negative solvatochromism (excited state dipole moment inversion), with the main result being a two-step intramolecular charge transfer process. In prospective, we will discuss the use of these molecules for an intramolecular cation transfer upon light excitation. Secondly, we will present various results concerning photochromic molecules (molecular switches) including a series of bridged diarylethenes blocked in suitable conformations. Finally, a project centered on the use of diaryethene injected into elastomeric films to elaborate photo-driven actuators (opto-mechanical effect) will be presented.