



HAL
open science

Spectroscopie ultrarapide de molécules photo-actives

Michel Sliwa

► **To cite this version:**

Michel Sliwa. Spectroscopie ultrarapide de molécules photo-actives. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2016. tel-01581803

HAL Id: tel-01581803

<https://hal.science/tel-01581803v1>

Submitted on 5 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

Michel SLIWA, Chargé de Recherche (CR1)
Institut de Chimie du CNRS, Section 13

*Dossier scientifique en vue de l'obtention de
L'Habilitation à Diriger des Recherches*

Spectroscopie ultrarapide de molécules photo-actives

Soutenance prévue le 01 Décembre 2016, devant le jury composé de :

Dario BASSANI	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Sandrine LEVEQUE-FORT	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Thomas GUSTAVSON	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Eric VAUTHEY	Professeur	Examineur
Johan HOFKENS	Professeur	Examineur
Keitaro NAKATANI	Professeur	Examineur
Cyril RUCKEBUSCH	Professeur	Examineur
Guy BUNTINX	Directeur de Recherche CNRS	Examineur et garant

SOMMAIRE

1. Curriculum Vitae	Page 5-40
1.1 Présentation Générale	Page 6-9
1.2 Curriculum Vitae Résumé	Page 10-11
1.3 Encadrement, enseignement et diffusion	Page 12-15
1.4 Animation et management de la recherche	Page 16-20
1.5 Mobilité	Page 21-21
1.6 Production Scientifique	Page 21-40
2. Travaux de recherche	Page 41-73
2.1 Thèse 2002-2005	Page 43-47
2.2 Post Doctorat 2005-2007	Page 48-52
2.3 Chercheur au LASIR 2008-2014	Page 53-73
2.3.1 Matériaux moléculaires organiques photo-commutables	Page 53-67
2.3.2 Complexes inorganiques pour la conversion de l'énergie solaire	Page 67-69
2.3.3 Spectroscopie IR pompe sonde femtoseconde	Page 70-70
2.3.4 Bioluminescence	Page 71-73
3. Projets de recherche	Page 75-92
3.1 Spectroscopie ultrarapide et super-résolue spatialement	Page 80-87
3.2 Nanoparticules fluorescentes photo-commutables pour la bio-imagerie	Page 87-90
3.3 Protéines fluorescentes photo-commutables	Page 90-92
4. Bibliographie	Page 93-99

1. CURRICULUM VITAE

1.1] Présentation générale :

Suite à une thèse (2002-2005) faite au sein du laboratoire PPSM sous la direction du Professeur K. Nakatani et en co-direction (école doctorale Franco-Japonais, séjour d'un an) avec le Professeur T. Asahi (Laboratoire du Professeur H. Masuhara, Université d'Osaka) sur la spectroscopie ultrarapide et la corrélation structure-propriétés optiques non-linéaires de second ordre de cristaux d'anils photochromes, je suis parti en post-doctorat (2005-2007) pendant 2 ans en Belgique (KU Leuven) dans le groupe du Professeur Johan Hofkens pour m'initier à la spectroscopie de fluorescence de molécules uniques. En 2007, j'ai réussi le concours du CNRS et suis devenu chargé de recherche au LASIR à l'Université Lille 1 dans l'équipe « Photo-réactivité et dynamique en phase condensée » du DR Olivier Poizat.

Le projet présenté lors du concours pour l'entrée au CNRS s'intitulait : « *Spectroscopie Femtoseconde UV/visible/IR de systèmes photochromiques pour l'opto-électronique : de la molécule au matériau* ». J'ai développé, sous la direction d'Olivier Poizat et Guy Buntinx, cette thématique de recherche principale avec l'étude de photochromes organiques ; salicylidène aniline, diaryléthène, hexaarylbimidazole... (PHC Sakura, PHC Polonium, CNRS-JSPS...) en solution et sous de forme de cristaux, poudres polycristallines et nanoparticules tout en continuant de collaborer avec mes anciens encadrants et en m'insérant pleinement dans les activités du laboratoire. J'ai aussi décidé d'élargir mes domaines de compétence en participant à un projet ANR (Hetercop) sur l'étude d'une nouvelle famille de complexes de cuivre pour la conversion de l'énergie solaire. En 2010, j'ai commencé à prendre mon indépendance et à faire évoluer mes recherches vers des applications en lien avec la biologie avec deux projets, un Programme Interdisciplinaire CNRS Interface Physique Chimie Biologie Soutien à la prise de risque sur la nanoscopie femtoseconde, et un projet jeune chercheur (Human Frontier Science Program Young Investigators Grant 2011-2014) sur l'étude des états excités de l'émetteur à l'origine de la bioluminescence des lucioles. L'ensemble de ces projets de recherche va dans la même direction : l'étude par (microscopie) spectroscopie ultrarapide de la photo-dynamique de bio-systèmes complexes photo-actifs (Figure 1).

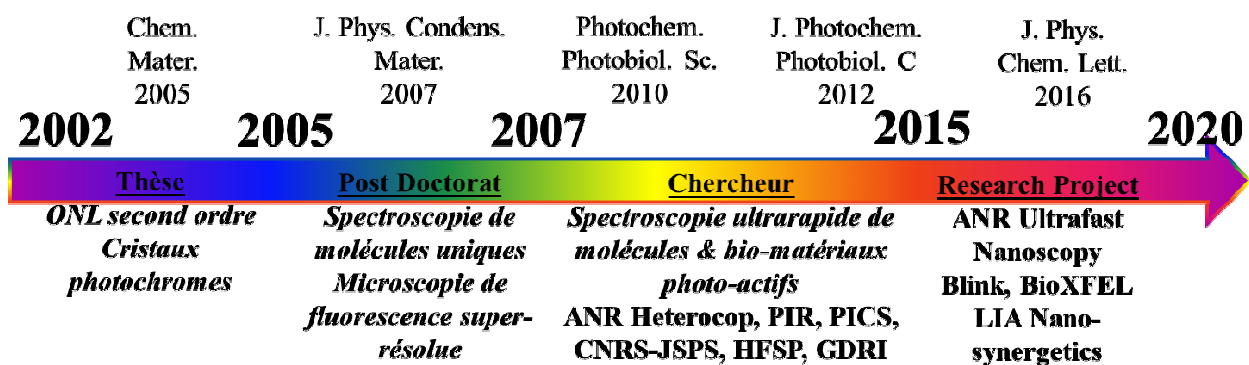


Figure 1 : Principaux thèmes de recherche depuis 2003 et principales publications (cf. 1.6.1).

Comme ce fut le cas en maîtrise (développement d'un OPA et d'une détection hétérodyne pour un montage pompe sonde), en thèse (développement d'une expérience sous microscope pour mesurer les propriétés ONL de second ordre de mono-cristaux), et en post doctorat (responsable d'une expérience de spectroscopie de molécules uniques et développement d'un microscope confocal et champ large de spectroscopie de molécules uniques), je me suis attaché au LASIR à développer de nouvelles expériences pour permettre l'étude de nouveaux matériaux photo-actifs. J'ai participé en collaboration avec les ingénieurs et post-doctorants au développement de la spectroscopie d'absorption transitoire IR femtoseconde (qui a malheureusement été détruite suite à un incendie dû à un défaut de la climatisation en 2010), j'ai construit une expérience de comptage de photons uniques pour mesurer les temps de vie de fluorescence en solution, une expérience de fluorescence up-conversion femtoseconde, une expérience de microscopie confocale de fluorescence de molécules uniques (excitation 2 couleurs femtoseconde, projet HFSP, ANR Ultrafast Nanoscopy, PIR, Projet IFPEN) et remis en fonctionnement une expérience de réflexion diffuse UV-visible nanoseconde pour l'étude de systèmes diffusants. Je me suis aussi attaché à entretenir les systèmes existants (absorption transitoire UV-Visible femtoseconde, nanoseconde) et à faire évoluer les cellules pour les échantillons (cellules rotatives pour les composés biologiques, cellules en translation pour les films, cellules à circulation pour des volumes < 1 mL, montage d'irradiation in-situ pour des spectromètres d'absorbance, de fluorescence, d'absorption IR et pour des cellules électrochimiques).

Mon souhait de découvrir de nouveaux domaines m'a amené à une forte mobilité, à encadrer de nombreux chercheurs invités et étudiants (plus de 71 communications à des congrès en co-auteurs), à participer à de nombreuses recherches au sein du LASIR et à réaliser en collaboration des études de photo-réactivité de nouveaux photochromes organiques, de complexes inorganiques, de protéines photo-commutables, de nanoparticules organiques fluorescentes pour l'imagerie biologique et de composés à base de diazirine et diazo ; des matériaux et molécules très importantes pour l'industrie chimique, la biologie, la synthèse organique et la catalyse. Enfin une collaboration très enrichissante avec le Dr. Cyril Ruckebusch m'a amené à participer au développement de nouvelles méthodes d'analyse multivariée basées sur une résolution dite de « soft modelling » (Multivariate Curve Resolution Alternating Least Square / MCR-ALS) permettant une analyse globale des données spectro-cinétiques sans connaissance préalable de modèle cinétique. D'autre part, l'implémentation de différents types de modèles spectro-cinétiques intégrant la description paramétrique des réponses instrumentales et permettant la modélisation des données sub-pico-seconde peut être envisagée. En parallèle de ces résultats, je suis fortement impliqué dans les activités du laboratoire (conseil de laboratoire), au niveau national en tant que membre du bureau du GDR « Magnétisme et Commutation Moléculaires » (chargé de mission), et au niveau international comme membre du bureau du GDRI « Phenics » (directeur Pr. K. Nakatani) sur le photochromisme (responsable pour le Japon et du site web, signature d'un accord d'échange entre le NAIST et l'université de Lille 1, dépôt d'un LIA en 2016 en tant que co-directeur). L'ensemble de ces travaux m'a permis d'avoir la médaille de bronze du CNRS en 2013, de publier 80 articles, de co-encadrer 3

thèses, 13 étudiants en master, 3 post doctorants, de communiquer oralement mes résultats dans le cadre de 17 conférences invitées et 27 conférences internationales, d'organiser 11 conférences, et d'obtenir de nombreux projets de collaborations (3 PHC, 1 CNRS-JSPS, 1 PICS) et de projets de recherches financés (1 HFSP, 3 ANR, 1 IFPEN).

Mon projet à long terme consiste à réaliser des expériences de spectroscopie femtoseconde couplées à une imagerie nanométrique en microscopie optique, la nanofemtoscopie. Afin de pouvoir travailler sur mes propres projets, j'ai décidé de développer la synthèse et l'étude de nanoparticules organiques fluorescentes et photochromes pour la bio-imagerie de fluorescence super-résolue, sachant que de nombreux photochromes organiques sont maintenant commerciaux et qu'il existe peu d'études par spectroscopie ultrarapide de la photo-physique des nanoparticules organiques photochromes, les études dans la littérature se limitant aux particules métalliques ou hybrides. C'est dans cette optique que j'ai déposé une ANR JCJC en 2013 et 2014 (une ERC en 2012, sélectionnée pour l'oral) sur le développement de « spectroscopies ultrarapides résolues spatialement pour comprendre les transferts d'énergie et de charges au sein de nanoparticules organiques fluorescentes ». Ce projet « *Ultrafast Nanoscopy* » a été sélectionné en 2014 par l'ANR et a démarré en mars 2015. Le développement de nouvelles expériences de microscopie de molécules uniques super-résolue se fait en collaboration avec le Pr. J. Hofkens, collaboration formalisée par un PHC et un PICS (2012-2014) sur la « *Spectroscopie ultra-rapide résolue spatialement de nouveaux matériaux innovants* ». La compréhension de la photo-dynamique au sein des nanoparticules organiques demande de bien comprendre les effets coopératifs et multiphotoniques. C'est donc naturellement que je travaille avec le Professeur H. Miyasaka et le Professeur K. Nakatani (CNRS-JSPS (2012-2013) « *New Functionalities in Photochromic Molecular Systems through the Cooperative Effects and Multiphoton Processes* », projet LIA déposé 2017-2020 « *Nanosynergetics* ») sur la synthèse et l'étude de nano-matériaux photochromes. En parallèle, en collaboration avec le Dr. C. Coudret (Toulouse) je m'intéresse aussi au couplage de nanoparticules inorganiques et de photochromes organiques (domaine de compétence historique) pour la microscopie de fluorescence super-résolue. Nous avons co-déposé (PI Dr. C. Coudret) un projet ANR type PRCE en 2015 sur « *l'étude de nanohybrides multi-luminescents à clignotement contrôlé pour la microscopie en super résolution et le suivi de particules uniques* », intitulé *Blink*. Celui-ci a été accepté et a démarré le 1^{er} janvier 2016. Enfin mon intérêt pour l'étude de bio-matériaux photo-actifs et pour le développement de microscopies de fluorescence m'a amené à m'intéresser aux systèmes biologiques tels que la bioluminescence des lucioles (HFSP) et à l'étude des protéines photo-commutables pour la microscopie de fluorescence super-résolue. J'ai été contacté par le Dr. M. Weik (IBS) en 2013 pour participer à la création d'un consortium pour l'étude de protéines fluorescentes photo-commutables par spectroscopie femtoseconde X. Après deux dépôts de projets nous avons obtenu (PI Dr. M. Weik) une ANR en 2015 et 3 temps de faisceaux XFEL (2015 et 2016) sur la caractérisation d'états intermédiaires de protéines fluorescentes en utilisant des lasers à électrons libres X et les spectroscopies UV-visible et infrarouge ultra-rapides, *BioXFEL*. Tous ces projets au sein du LASIR se font en synergie avec les nombreux ingénieurs du laboratoire et en

étroite collaboration avec le Professeur C. Ruckebusch qui participe aux trois ANR. L'analyse de données spectro-cinétiques complexes est au cœur des trois ANR et nous développons aussi de nouvelles méthodes pour l'analyse des images obtenues en microscopie de fluorescence super-résolue permettant de travailler avec une forte densité de sondes fluorescentes. En conclusion, l'objectif principal de mon activité de recherche concerne la détermination des processus de photo-activation de molécules et matériaux au niveau microscopique (solution) et macroscopique (matériaux, cristaux, poudre-polycristalline, nanoparticules), afin de déterminer les conditions optimales pour réaliser de nouveaux (bio-)matériaux photo-actifs innovants pour diverses applications potentielles en bioimagerie, mémoires optiques, conversion de l'énergie solaire, optique non linéaire, catalyse. Mon activité de recherche a été affichée prioritaire (2 projets affichés) au niveau de l'équipe et doit mener à l'émergence d'un nouveau thème (Figure 2, http://lasir.univ-lille1.fr/?page_id=9326). C'est donc tout naturellement que je souhaite soutenir mon Habilitation à Diriger des Recherches en décembre 2016 pour pouvoir continuer à développer de façon efficace cette nouvelle thématique au sein du LASIR et du futur LIA.

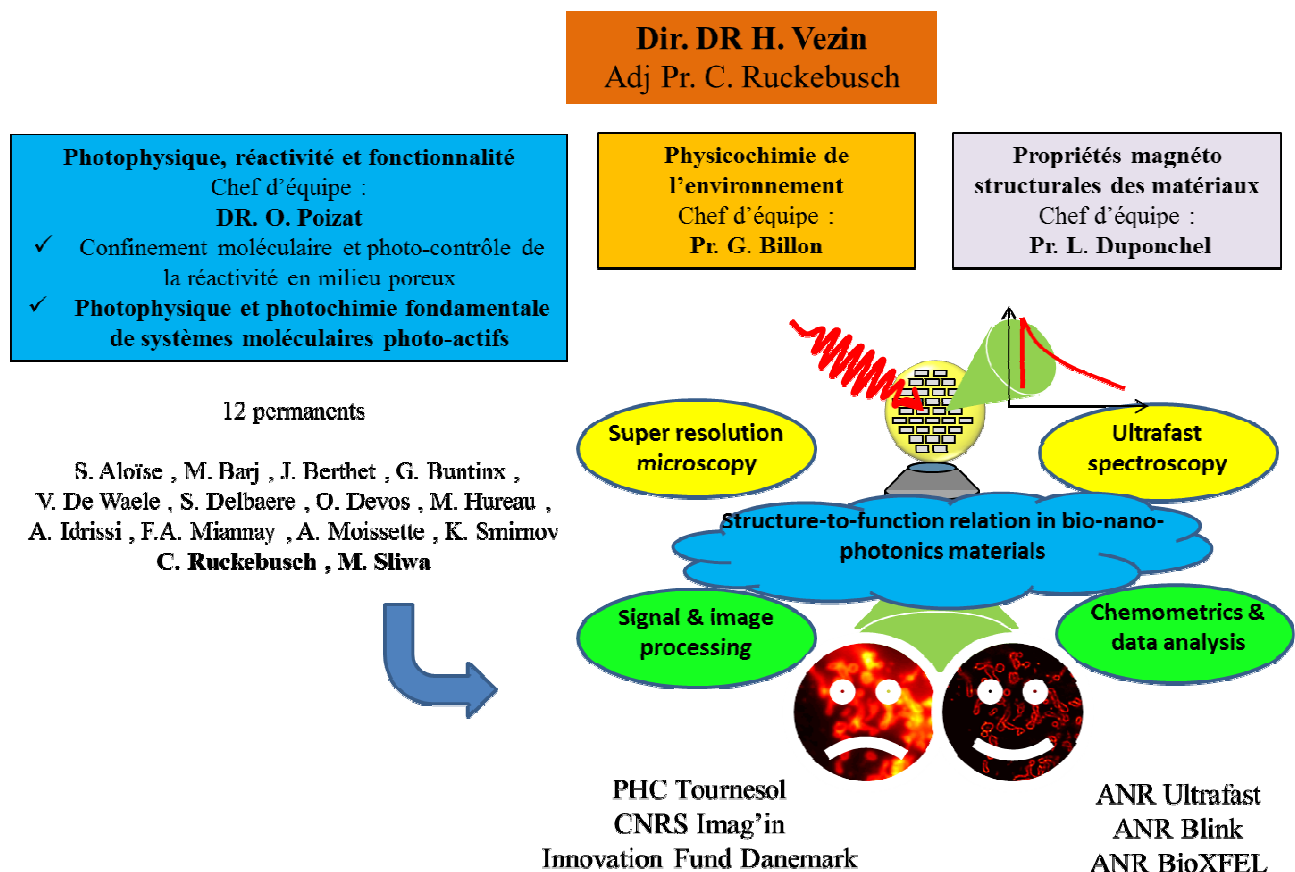


Figure 2 : Organigramme des Équipes du LASIR, du thème de recherche au sein duquel j'ai réalisé mes recherches et l'évolution vers une nouvelle thématique.

1.2] Curriculum Vitae (Résumé)

FORMATION ET DIPLOMES

- 2007-2016 Chargé de Recherche 2^{ème} Classe en Section 13 Physicochimie : molécules, milieux / LASIR
- 2005 - 2007 Stage Post-Doctoral, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique. Direction : Pr. J. Hofkens. *Microscopie de fluorescence à haute résolution, spectroscopie de molécules uniques.*
- 2002 - 2005 Thèse de l'ENS de Cachan / Ecole Doctorale Franco-Japonaise (1 an Osaka): Direction : Pr. K. Nakatani (PPSM) / Codirection : Pr. T. Asahi (Masuhara lab.) *Spectroscopie transitoire et photo-commutation des propriétés optiques non-linéaires de second ordre de cristaux photochromes d'anils, corrélation structure-propriétés.*
- 1998 - 2002 Elève Normalien de l'ENS de Cachan, Département de Chimie, D.E.A. de Physico-Chimie Moléculaire, Université de Paris XI.

ACTIVITES DE RECHERCHE

Spectroscopie femtoseconde UV/Visible/IR de bio-matériaux multichromophoriques et photo-commutables.

Microscopie de fluorescence et spectroscopie de molécules uniques et nanocristaux organiques.

ARTICLES – COMMUNICATIONS ORALES - POSTERS

80 Articles publiés (Adv Mater, J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem. Int. Ed) H-index : 23 / Σ Citation : 1505

86 communication orales (17 invités, 22 conf. internationales, 5 conf. nationales, 42 séminaires invités)

PRINCIPAUX PROJETS DE RECHERCHE

Coordinateur d'une ANR Jeune Chercheur (2014-2018)

Co-Investigateur de 2 ANR (PRCE Blink, Défi tous les savoirs BioXFEL, 2015-2019)

Co-investigateur d'un projet starting HFSP (2011-2014)

Coordinateur d'un PICS CNRS – FWO Belgique (2012-2014), Coordinateur d'un PRC CNRS - JSPS (2012-2013)

Coordinateur d'un projet interdisciplinaire Région Nord-Pas-de-Calais (2011- 2012), Projet IFPEN (2013)

Coordinateur d'un PIR CNRS Soutien à la prise de risque 2010

Coordinateur de 3 PHC: Sakura 2010-2011 / Polonium 2010-2011/ Tournesol 2009-2010

DISTINCTIONS

2015: Titre de reconnaissance travaux en chimie / Société Chimique de France

2013 : Médaille de Bronze du CNRS

Prime d'excellence scientifique (PES) 2010 – 2013, 2014-2017

ENCADREMENTS & ACTIVITES SCIENTIFIQUES

Co-encadrant de 3 thèses (2 BDI), 13 étudiants en Master 2^{ème} année, 1 Ingénieur d'étude, 3 Post-Doctorants

9 jurys de thèse (4 rapporteurs), 5 Jurys de poste MCF / IE

Reviewers de journaux (20 / an, nature com.) et de projets (ANR, ERC, NSC, FWO)

5 Professeurs invités Lille 1, signature d'un accord d'échange avec le NAIST

Participation à 3 XFEL beamtime, Défi Imag'in, PHC Tournesol, PHC Sakura, 2 ANR, 1 PICS, People Marie Curie

Membre du Conseil de la DCP, Membre du bureau du GDR MCM2, Membre nommé du Conseil du Laboratoire

Responsable des relations avec le Japon et du site internet pour le GDRI Phenics (2012 – 2015)

Co-organisateur de 11 Symposium (5 Secrétaire Général)

Cours de Spectroscopie M2 (30 h/an, depuis 2008), jury concours TIPE

Articles - vidéo de vulgarisation, conférences dans les collèges, fête de la science, visite du laboratoire de Lycéens

COMPETENCES EXPERIMENTALES & SCIENTIFIQUES

<i>Systèmes</i>	Molécules photo-activables : molécules organiques et protéines fluorescentes Molécules & nanoparticules fluorescences Protéines ADN/oligonucleotides : utilisation en tant que constructions nanométriques Sources de photons uniques : molécules uniques fluorescentes / OLED Matériaux pour la photo-catalyse, batterie et cellules solaires Molécules & cristaux pour l'optique non linéaire de second ordre
<i>Chimie Organique</i>	Synthèse et purification de composés actifs en optique non linéaire de second ordre : condensation, purification par colonne. Caractérisations organiques : IR, RMN
<i>Chimie des Matériaux</i>	Cristallogenèse et films minces polycristallins : étude de monocristaux et familiarisation avec les techniques de diffraction des rayons X Fabrication de films minces par spincoating Nanoparticules organiques : étude de nanocristaux AFM/microscopie de fluorescence / DLS Synthèse de nanoparticules organiques : ablation laser, reprécipitation, encapsulation
<i>Propriétés non linéaires</i>	Mesure de propriétés optiques non-linéaires de second ordre (génération de second harmonique, GSH) en solution, films et monocristaux : montage sous microscope confocal
<i>Spectroscopie</i>	Etude des processus photoinduits dans les systèmes supramoléculaires Fluorescence résolue en temps : impulsionnelle (comptage de photons uniques) et up conversion Spectroscopie de fluorescence de molécules uniques / nanoparticules (temporelle, spatiale): transfert d'énergie Microscopie de fluorescence à haute résolution Spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis-IR nanoseconde, picoseconde, femtoseconde en phase liquide et en phase solide Spectroscopie XFEL (couplage optique) Processus multi-photoniques
<i>Microscopie</i>	Microscopie confocale et en champ large de fluorescence super-résolue et de GSH : réalisation et maîtrise des montages optiques basés sur des lasers pulsés ou continus combinés à des microscopes
<i>Informatique</i>	Acquisition et traitement de données expérimentales : programmation sous IGOR, visual basic. Production et diffusion de pages internet (HTML), logiciels bureautiques
<i>Analyse des données</i>	Modélisation moléculaire (Gaussian, semi-empirique (ZINDO), <i>ab-initio</i> (TD/DFT, DFT, HF). Méthodes chimiométriques : résolution multivariée de courbes par moindres carrés alternés (MCR-ALS) Simulations et calculs numériques appliqués sur la théorie de Mie

1.3] Encadrement, enseignement et diffusion

1.3.1 Encadrement

En post-doctorat en 2006-2007 j'ai encadré les utilisateurs en microscopie confocale de fluorescence. Depuis 2009, j'accueille chaque année 5 étudiants / chercheurs par an pour des expériences fs (1-2 semaines) de laboratoire participant aux projets de recherche collaboratifs et au GDRI Phenics.

Post-Doctorant : 3

- ✓ 2016-en cours : Encadrement d'un post doctorant (100%), ANR Ultrafast Nanoscopy 2014-2018, Mai-Trang DO, *Spectroscopie ultrarapide de nanoparticules organiques uniques* (Direction M. Sliwa)
- ✓ 2011-2014 : Encadrement d'un post doctorant (100%), HFSP 2011-2014, Mateusz REBARZ, *Spectroscopie transitoire femtoseconde de molécules à l'origine de la bioluminescence des lucioles* (Direction M. Sliwa)

Devenir : poste de chercheur permanent à Prague depuis 2015

- ✓ 2010-2011 : Encadrement d'un post-doctorant (100%), ANR Heterocop, Mateusz REBARZ, *Photodynamics of new Heteroleptic copper complexes*. (Direction O. Poizat)

Thèse : 3

- 2013-2016 : Co-encadrement (50%) d'une thèse BDI CNRS / REGION, Romain BERNEX, *Spectroscopie ultrarapide résolues spatialement pour la synthèse de nouveaux matériaux fluorescents*. (Direction C. Ruckebusch)
- 2010-2013 : Co-encadrement (50%) d'une thèse BDI CNRS / REGION 2010 – 2013, Bruno DEBUS, *Étude des mécanismes spectro-cinétiques de nouveaux matériaux photo-commutables par spectroscopie infrarouge femtoseconde*. (Direction C. Ruckebusch)

Devenir : post-doctorat Université de Saint Pétersbourg

- 2008-2011 : Co-encadrement (50%) d'une thèse Ecole Doctorale, Nicolas MOUTON, *Étude du mécanisme de protéines fluorescentes photo-commutables par spectroscopie transitoire et modélisation chimiométrique des données*. (Direction C. Ruckebusch)

Devenir : Enseignant en Lycée

Master 2: 13

- 2016: Encadrement (100%) d'un stage technique d'élève-ingénieur Polytech'Lille de Master 2 (3 mois), Fathi EL KHOLY, *Développement d'une expérience de microscopie FRET de molécules uniques*.

Devenir : travail en entreprise.

- 2015-2016 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 2 Parcours Pro «Lasers et Applications» (5 mois) Gloria BORONG LIVE 2015-2016, *Caractérisation et développement d'une expérience de microscopie super-résolue femtoseconde*

Devenir : Travail en entreprise.

- 2015 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 2 Etranger – Doctorant étranger (3 mois) 2015 Yuki Horiuchi, *Caractérisation de nouvelles protéines fluorescentes et étude de la bioluminescence des lucioles*

Devenir : Thèse

- 2015 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 1 et 2 (formation professionnelle) Polytech'lille IC2M5 (5 mois) Pascal CARTON, *Réalisation d'une expérience set-up de microscopie confocale de fluorescence résolue en temps.*

Devenir : Travail à la CARSAT

- 2015 : Encadrement (100%) d'un stage de recherche bénévole Master 1 Advanced Spectroscopy in Chemistry de Lille 1 2015 (3 mois), Lucas Martinez URIARTE, *Photo-dynamique rapide de protéines fluorescentes photo-commutable*

Devenir : Master 2

- 2013 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 2 Advanced Spectroscopy in Chemistry 2013, Kurshid Tashpulatov, *Etude spectroscopique de nouveaux complexes heteroleptique à base de cuivre pour la séparation photo-induite de charges.*

Devenir : travail en entreprise

- 2012 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 2 Parcours Pro «Lasers et Applications» Trung-thanh Vu 2012, *Construction d'une expérience de spectroscopie de fluorescence de molécules uniques.*

Devenir : travail en entreprise

- 2013 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 2 Chimie Energie Environnement 2013 (5 mois), Contrat Bourse IFPeen, Amar Meziani, *Apport de la spectrométrie de fluorescence à la caractérisation de catalyseurs d'hydrotraitement*

Devenir : travail en entreprise

- 2013 : Encadrement (100%) d'un stage technique d'élève-ingénieur de Master 2 (3 mois), Louis Honoré, *Etude de la bioluminescence des lucioles par micro-spectroscopie infrarouge.*

Devenir : travail en entreprise

- 2013 : Encadrement (100%) d'un stage de Master 2 Etranger (5 mois), Shino Sasaki, *Spectroscopie ultra-rapide résolue spatialement de nanoparticules organiques luminescentes.*

Devenir : thèse au Japon

- 2012 : Co-encadrement (50%) d'un stage de Master 2 Etranger, Stage 2^{ème} semestre (Fev-Juillet), Raffaele VITALE, *Synthèse et caractérisation des nanoparticules photochromes de hexaarylbiimidazole par méthodes chimométriques.* (Direction C. Ruckebusch)

Devenir : Bourse Thèse industrielle Amsterdam

- 2010 : Encadrement (100%) d'un stage de fin d'études d'élève-ingénieur (Bourse CNRS) / Master 2 année 2010, Bruno DEBUS, *Spectroscopie ultrarapide de nouveaux (bio-) matériaux photocommutables*

Devenir : Thèse au LASIR

- 2005: Encadrement du DEA d'Arnaud Spangenberg (6 mois) au PPSM, Janvier-Juin 2005 : *Etude de matériaux organiques photochrome et thermochrome actifs en en optiques non linéaire*

Devenir : Thèse au PPSM puis CR2 à Mulhouse.

Licence / IE : 4

- 2009-2010 : Encadrement d'un Ingénieur d'Etudes CNRS, Julien DUBOIS, pour les expériences de spectroscopie ultrarapide au LASIR.
- 2009 : Encadrement (100%) d'une étudiant de Licence du Massachusetts Institute of Technology (3 mois), Melissa DISKIN, *Organic Photochromes in a Silica Solgel Network*

- 2009 : Encadrement (100%) d'un stage de fin d'année d'un DU Génie des Laser Béthune (4 mois), 2009, Ludovic POTIER, *Technique de spectroscopie ultrarapide*
- 2005 : Encadrement (100%) de Romain Dagnélie Licence Chimie *Synthèse et étude de cristaux photochromes actifs en optique non-linéaire du second ordre.*

1.3.2 Enseignement

1. Cours magistraux

2015-2016 : Responsable et cours d'Advanced Spectroscopy in Biology (en anglais), niv. Master 2, Polytech'Lille (26 h) Instrumentation et Commercialisation des systèmes de Mesure

2015 : Formation IFPEN, LASIR, Lille (France), 27 Mars 2014, Spectroscopie résolue en temps (3 h)

2014-2015 : Responsable et cours d'Advanced Spectroscopy in Biology (en anglais), niv. Master 2, Polytech'Lille (26 h) Instrumentation et Commercialisation des systèmes de Mesure

2013-2014 : Responsable et cours d'Advanced Spectroscopy in Biology (en anglais), niv. Master 2, Polytech'Lille (24 h)

2012-2013 :

- Responsable et cours d'Advanced Spectroscopy in Biology (en anglais), niv. Master 2, Polytech'Lille (24 h)
- Ultrafast spectroscopy lecture, Sendai University (Japan), (3h)
- Initiation à la recherche, Master ASC Lille 1, (10h)

2011-2012 : Responsable et cours d'Advanced Spectroscopy in Biology, niv. Master 2, Polytech'Lille (26 h)

2010-2011 :

- Cours de Advanced Spectroscopy in Biology, niv. Master 2, Polytech'Lille (14 h)
- Cours sur le Laser (principe et applications), niv. Master 2, Ecole Centrale Paris (6 h)
- Cours sur les Nanomatériaux de structure et fonctionnels, Master 2, Université d'Evry (3 h)

2009-2010 :

- Cours d'Advanced Spectroscopy in Biology, niv. Master 2, Polytech'Lille (14 h)
- Cours Laser (principe et applications), niv. Master 2, Ecole Centrale Paris (6 h)

2008 : Cours d'Instrumentation Biomédicale, niv. Master 2, Ecole d'ingénieurs, Polytech'Lille (14h)

2002-2005 : Monitorat en Chimie à l'E.N.S. de Cachan (64 h/an) : préparations à l'Agrégation de Sciences Physiques; Magistère Physico-Chimie Moléculaire; Magistère Phytem (ENS Cachan)

2. Jury Stage Master:

2011, 2012, 2014 : Jury Stage Master-2 Chimie Université Lille 1

2009, 2010 : Master Chimie 1 Université Lille 1

3. Jury Concours d'entrée aux Grandes Ecoles:

2003-2015 : Examinateur et relecteur en Physique à l'épreuve de Travaux d'Initiative Personnelle Encadrée (TIPE) au concours communs polytechniques, Mines-Ponts, Centrale-Supélec. : 1 semaine / an.

1.3.3. Diffusion de l'information scientifique

- ✓ 2015 : Forum Régional des Grandes Ecoles Scientifiques, Besançon, Lycée Victor Hugo, 28 Novembre 2015 Conférence : Le métier de Chercheur
- ✓ 2015 : Human Frontier Science Program Success Stories 2015: Guiding light: the mysteries of firefly bioluminescence unfold
- ✓ 2014 : Témoignage 'Leading Graduate School Program: Innovative Flex Course for Frontier Organic Material Systems (iFront Program)', Yamagata (Japan), 20 Janvier 2014
- ✓ 2011, 2012, 2013, 2014 : Journée Découverte de l'université de Lille 1, Visite d'un laboratoire du LASIR (Spectroscopie Infrarouge et Raman) / Présentation d'1/2 heure : « l'appareil photo le plus rapide du monde »
- ✓ 2013 : Audiovisuelle, Grand Lille TV / 14 Novembre / Interview / Sciences : Les molécules qui réagissent à la lumière / Médaille de Bronze, <http://www.youtube.com/watch?v=jNafmPPW0eg>
- ✓ 2013 : Presse écrite, « La Voix du Nord » et « Nord Eclair », édition du Mardi 22 Novembre 2013 : « Villeneuve-d'Ascq: le chercheur Michel Sliwa fait briller la cité scientifique jusqu'au Japon », <http://www.lavoixdunord.fr/region/villeneuve-d-ascq-le-chercheur-michel-sliwa-fait-briller-ia28b50417n1688023>
- ✓ 2013 : En direct des laboratoires de l'institut de Chimie, 2 juillet 2013 Bioluminescence des lucioles : une question clé enfin résolue ! http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/sliwa.htm
- ✓ 2012 : European Photochemistry Association Letters June 2012: Multivariate curve resolution of time-resolved spectroscopy data to investigate photochromic molecules and derive photo-dynamical scheme. Michel Sliwa, Stéphane Aloïse, Cyril Ruckebusch
- ✓ 2011 : année internationale de la Chimie, Les Chimistes s'invitent au Lycée, Conférence : Un exemple concret de la vie d'un chercheur », Lycée Béhal, Lens, 1 Février 2011
- ✓ 2011 : « J'innove en Nord-Pas de Calais », 8 de novembre 2011 en page 16, Lumière sur les lucioles
- ✓ 2010, 2011, 2012, 2013 : Accueil de classes de lycée au laboratoire dans le cadre de la fête de la science / Visite de laboratoire
- ✓ 2010 : Ambassade de France à Tokyo au Japon, 22 Octobre 2010, Tokyo, Le Photochromisme : des verres ophtalmiques à transmission variable aux sondes nanométriques en biologie.
- ✓ 2009 : Salon des métiers et de la formation tout au long de la vie, 5-7 Février 2009, Lille Grand Palais / Promotion du CNRS et témoignage du métier de chercheur
- ✓ 2009 : Forum Horizon Chimie, 4-5 Février 2009, Maison de la Chimie Paris Promotion du CNRS et témoignage du métier de chercheur

1.4] Animation et management de la recherche

1.4.1 Contrats, Projets, Programmes de recherche

Investigateur & Co-investigateur :

- 2016-2017 Co-investigateur d'un projet conjoint Ghent-Lille-UCL (2 kEuros / an):** *Ultrafast photophysical and photochemical study of Iridium(III) complexes as photoreagent for DNA*
- 2015-2019 Co-investigateur d'une ANR PRCE (PI C. Coudret U. Toulouse, Co-PI M. Sliwa U. Lille 130 kEuros, Co-PI F. Gauffre U. Rennes, Entreprise: Anton-Paar-France):** *Multi-luminescent up-converting nanohybrids with controlled blinking for super-resolution imaging and single particle tracking*
- 2015-2019 Co-investigateur d'une ANR Défi de tous les savoirs (PI M. Weik IBS Grenoble, Co-PI M. Sliwa 100 kEuros, Co-PI M. Cammarata U. Rennes, S. Boutet LCLS Stanford):** *Elucidating structural intermediates of fluorescent proteins using X-ray free electron lasers and ultra-fast UV-visible and infrared spectroscopies*
- 2014-2018 Coordinateur d'une ANR Jeune Chercheur (333 kEuros):** *Understanding energy and charge carrier dynamics in fluorescent organic nanoparticles: ultrafast and high resolution microscopy*
- 2011-2014 Co-investigateur d'un Human Frontier Science Program Young Investigators Grant (300 kUSDollars):** *Excited structure of the emitter and color tuning mechanism of the firefly bioluminescence* **PI P. Naumov (Osaka) / Co-PI Dr. P. Didier (Strasbourg) / Co-PI L. Hintermann (Munich)**
- 2012-2014 Coordinateur d'un Projet International de Coopération Scientifique CNRS – FWO Belgique (Pr. J. Hofkens / PPSM Pr. K. Nakatani / UMET Pr. P. Woisel):** *Ultrafast spectroscopy spatially resolved of new innovative materials (7 kEuros / an)*
- 2012-2013 Coordinateur d'un Projet conjoint de recherche CNRS - JSPS (Pr. H. Miyasaka / PPSM Pr. K. Nakatani):** *New Functionalities in Photochromic Molecular Systems through the Cooperative Effects and Multiphoton Processes (12 keuros / an)*
- 2013 Coordinateur d'un Projet IFPEN, « Potentialités de la spectrométrie de Fluorescence à la caractérisation de l'acidité de catalyseurs supportés à base de molybdène » / Projet Spécifique (7 kEuros)**
- 2011-2012 Coordinateur d'un projet interdisciplinaire Région Nord-Pas-de-Calais / Collaboration UMET Pr. P. Woisel:** *Microscopie de fluorescence de molécules uniques pour l'étude de nouveaux matériaux innovants (15 kEuros).*
- 2010-2011 Coordinateur d'un projet Hubert Curien Sakura France – Japon (Prof. J. Abe):** *Investigation of the photodynamics of new photochromic materials based on hexaarylbiimidazole derivative. (6 kEuros / an)*
- 2010-2011 Coordinateur d'un projet Hubert Curien Polonium France – Pologne (Dr. G. Burdzinski):** *Investigation of photoinduced proton transfer in photoswitchable organic systems. (3 kEuros / an)*
- 2009-2010 Coordinateur d'un projet Hubert Curien Tournesol France – Belgique (Prof. J. Hofkens):** *Exploring the dynamics and the mechanism of new photo-switchable fluorescent systems. (2 kEuros / an)*
- 2010 Coordinateur d'un Programme Interdisciplinaire CNRS Interface Physique Chimie Biologie Soutien à la prise de risque 2010 / Collaboration Prof. J. Hofkens KULeuven : *Fs nanomicroscopie (50 kEuros).***
- 2008 BQR Université Lille 1 Aide à l'installation de nouveaux collègues 2008 :** *Etude de la dynamique de matériaux photochromes pour l'opto-électronique (5 keuros).*

Participation :

- 2015-2016 3 XFEL Beamtime (PI Dr. M. Weik, IBS): LCLS LM47 23-27 June 2016:** Visualization of excited states in light-switchable fluorescent proteins by femtosecond time-resolved SFX, **SACLA 22-24 July 2015:** Structural Dynamics of Photosensitive Proteins by Time-Resolved Serial Crystallography, **LCLS LI57 29 April - 3 May 2016:** Visualizing early photo-intermediates in a light-switchable fluorescent protein using femtosecond time-resolved SFX
- 2016-2018 Défi Imag'In, Qnanoscopy (PI C. Ruckebusch)** Development of quantitative methods of treatment and analysis of images for the non-conventional modalities of imaging
- 2016-2017 PHC Tournesol: PI C. Ruckebusch, Co-PI P. Dedecker KUL:** Quantitative nanoscale fluorescence imaging of high density samples
- 2016 Programme IFD - Université of Copenhagen: PI C. Ruckebusch** A chemometric framework for multiscale multispectral micro- and nano-imaging
- 2015-2016 Projet Hubert Curien Sakura France (R. Métivier PPSM ENS Cachan) – Japon (Pr. J. Abe):** Exploration of highly sensitive photoresponsive systems using cooperative assemblies and unconventional photoreactions.
- 2013-2013 ANR Jeune Chercheur Coordinateur Dr. R. Métivier (PPSM ENS Cachan):** Nanosondes Auto-Super-Résolutives
- 2010-2012 PICS (CNRS / LASIR - R. Tauler (CSIS Espagne) Coordinateur Dr. C. Ruckebusch LASIR (50% 2010 – 2012):** Advanced methods for spectrokinetics characterization of new photo-switchable systems
- 2010-2012 ANR blanche Heterocop Coordinateur Dr. F. Odobel CEISAM (25% 2010 – 2012) :** Complexes hétéroleptiques de cuivre pour la conversion de l'énergie solaire
- 2010-2012 ANR blanche NEM Coordinateur Dr. W. Marine CINAM (25% 2010 – 2012) :** Nanohybrides pour l'excitation multiphotonique
- 2011-2013 Programme People Marie Curie Actions, IRS PI Dr. N. Idrissi: "Biosol"**

Collaborations :

- ✓ Collaboration avec le Pr. T. Kawai (NAIST), pour les expériences de spectroscopie d'absorption femtoseconde UV-Vis sur de nouveaux photochromes à bases de diaryléthène
- ✓ Collaboration avec le Pr. S. Hecht (Humboldt Univ), pour les expériences de spectroscopie d'absorption femtoseconde UV-Vis sur de nouveaux photochromes
- ✓ Collaboration avec le Pr. G. Burdzinski (Poznań Univ.) pour les expériences de spectroscopie d'absorption IR transitoire femtoseconde
- ✓ Collaboration avec le Dr. P. Yu (Orsay, ICMMO) : photo-réactivité de ligand bi-photochromes à bases de diaryléthène / salicylidène aniline et complexes (Ni, Zn, Cu)
- ✓ Collaboration avec le Dr. C. Coudret (Toulouse, IMRCP) : photo-réactivité de nanoparticules de ZnO entourées de photoacide photochromes négatif
- ✓ Collaboration avec la Pr. F. Kirsch (Bruxelles, ULB): Ultrafast photodynamics of $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$ and its covalent photoadduct formed with guanosine monophosphate
- ✓ Collaboration avec le Dr. L. Poisson CEA Saclay pour la mesure des spectres d'absorption transitoire femtoseconde de nouveaux photochromes (anils et HABI) en phases gaz
- ✓ Collaboration avec les Etats-Unis (Prof. M. Platz, Ohio Univ.) et la Pologne (Dr. G. Burdzinski) lors de mesures de photo-réactivité de composés à base de diazine et diazo par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde infrarouge
- ✓ Collaboration avec le Pr. C. Mayer (Versailles, UVSQ) : photo-réactivité de nanoparticules hybrides et complexes de ruthénium / iridium pour les OLED

1.4.2 Organisateur de conférence : 11

- 2016 : Co-organisateur Toward an international laboratory between France & Japan on Photochemistry, French Embassy, Tokyo 1st April 2016, **Secrétaire Général**, <http://www.ambafrance-jp.org/Vers-l-emergence-d-un-laboratoire-international-entre-la-France-et-la-Japon-9921>
- 2016 : Co-organisateur du premier Workshop de la subdivision Spectroscopie Optique et Neutronique : Matériaux et Environnement, 7 – 8 Juin 2016, Lille
- 2015 : Co-organisateur 10th Phenics international symposium 2015, Cargèse Nov 2015, Co Secrétaire Général, <http://irg.ups-tlse.fr/index.php/organizers>
- 2015 : Organisateur Symposium on superresolution widefield fluorescence microscopy in biology, Lille Oct 2015, <http://lasir.univ-lille1.fr/?p=7988>
- 2014 : Co-organisateur de l'Ecole thématique CNRS Photoswitch, Dourdan Dec 2014, **Co Secrétaire Général**, <https://photoswitch.sciencesconf.org/>
- 2014 : Co-organisateur du 9th Phenics international symposium 2014, Bordeaux, Juillet 2014 **Secrétaire Général**, <http://photochromisme.univ-lille1.fr/666-9th-phenics-international-network-symposium>
- 2012 : Co-organisateur du Phenics international symposium 2012, Nantes, 28 Nov-1 Dec 2012
- 2012 : Co-organisateur de l'Ecole thématique FEMTO 2012, Cap Hornu, 25-29 juin 2012.
- 2010 : Co-organisateur des Réunions du Printemps du Groupe Français de Photochimie, Lille, Juin 2010
- 2009 : Co-organisateur des Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Ambleteuse, Oct. 2009
- 2008 : Co-organisateur d'un France-Japan Seminar on Photochromisme, Arras, Oct. 2009 **Secrétaire Général**, Responsable local, financement sur appel d'offres C.N.R.S.-J.S.P.S.

1.4.3 Expertises, jury

✓ **Rapporteur dans 9 jurys de thèse, 4 examinateurs :**

- **2015** : ENS Lyon, M. Bastien Mettra, *Ingénierie, photophysique et fonctionnalisation de chromophore pour la bio-photonique non linéaire in-vivo* // Jury : Rapporteurs Pr. F. Bolze; Pr. JO. Durand; **Examineurs** : **Dr. M. Sliwa**; Pr. B. van der Sanden; Pr. A. Chantal; Dr. C. Monnereau
- **2015** : Copenhagen University, Rune Schøneberg Frederiksen, *Exploiting nanowire's physical properties as a platform for highly sensitive bio-sensing* // Jury : Chairperson Pr. Kenneth Lindegaard Madsen, **Rapporteurs** Pr. W. Svendsen, **Dr. M. Sliwa**, Superviseur : Pr. K. L. Martinez
- **2015** : UCLouvain, Pierre-Loic Jacquemin, *Doped OLED Emission Layers* by Lesley Pandey // Jury: Superviseur Pr. M. Devillers, Pr. Y. Garcia, Chairperson Pr. J. Gohy, Pr. B. Elias, **Rapporteurs** : **Dr. M. Sliwa**, Pr. J. Wouters
- **2015** : Thèse en co-tutelle Université de Strasbourg et l'université Degli Studi, Laura Ferlauto, *Correlation between structural and electrical properties of organic semiconducting materials* // Jury : Président Pr. A. Morgante, **Examineur** : Pr. M. Mauro, **Dr. M. Sliwa**, Dr. S. Milita., Rapporteurs : Pr. A. Morgante, Pr. B. Fraboni.
- **2015**: Copenhagen University Zhiyu Liao, *Single molecule Study of Photoconversion and Spectral Heterogenities of Fluorophores* // Jury : Chairperson Pr. Mogens Brøndsted Nielsen, **Rapporteurs**: **Dr. M. Sliwa**, Pr. Ivan Scheblykin, Examineur : Pr. T. Vosch

- **2013** : Université Lille 1 Bruno Debus *Nanoparticules organiques à base d'hexaarylbimidazoles : caractérisation et propriétés photochromes* // Jury : Rapporteurs Pr. A. de Juan, Dr. R. Meallet Renault; **Examineurs** : Pr. H. Miyasaka, Pr. C. Ruckebusch, Dr. **M. Sliwa**, Pr. P. Woisel
- **2012** : Université Lille 1 Nicolas Mouton *Ré-investigation de la photo-dynamique du salicylidène aniline par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et analyse multivariée des données*, // Jury : Rapporteurs Dr. T. Gustavsson, Dr. C. Coudret; **Examineurs** : Pr. A. de Juan, Pr. S. Delbaere, Dr. **M. Sliwa**, Dr. C. Ruckebusch
- **2011** : KULeuven (2011): *Doped OLED Emission Layers* by Lesley Pandey // Jury: Pr. M. Van der Auweraer / Pr. J. Hofkens / Pr. G. Maes / Pr. T. Verbiest / Pr. M. Roeffers / Dr. M. Sliwa
- **2011** : Namur – Bordeaux Université (2011) : *Design of molecular switches exhibiting second-order nonlinear optical responses* by Aurélie Plaquet // Jury: Pr. D. Bonifazi (Rapporteur) / Pr. K. Clays / Pr. V. Rodriguez / **Dr. M. Sliwa (Rapporteur)** / Dr. F. Castet / Pr. B. Champagne
- ✓ **Expert pour l'évaluation de projets scientifiques :**
 - Incoming Post-doc Fellowships co-funded by the Marie Curie Actions (2016)
 - ERC Consolidator (2016) & Advanced (2015) Grant Panel PE4
 - Fonds de la Recherche Scientifique (2016)
 - Research Foundation Flanders (FWO) 2016, 2014
 - Isreal Rsearch Foundation (2015)
 - ANR JCJC SIMI8 Axe 3 (2011, 2012, 2015), ANR blanc SESV5 (2013)
 - Frontier research in Chemistry (2014)
 - National Science Centre (Pologne) 2014
 - National Science Centre (Pologne) 2012
 - Research Foundation Flanders (FWO) 2012
 - ERC Advanced Grant 2012 Panel PE4 (analytical and physical chemical sciences)
- ✓ **Jury de poste MCF :**
 - Membre vivier Université Lille-1 CNU 31, 2012-2015, 2015-2020 (poster ATER)
 - 2016 Membre extérieur concours postes MCF section 31 Orsay, Matériaux photoactifs pour l'environnement et l'énergie
 - Membre extérieur poste IE concours externes Ingénieur en techniques des sciences des matériaux/caractérisation / ISIS Strasbourg / 2011
 - Membre extérieur concours MCF section 31 Université Strasbourg : Nano-chimie, microscopies en champs proches / 2011
 - Membre extérieur concours 2 postes MCF section 31 Bordeaux 1
 - 1 Chaire d'excellence en 2009 : Physico-chimie et spectroscopie des matériaux pour l'optronique et la photonique
 - 1 MCF en 2010 : Physico-chimie de l'environnement
 - 1 MCF en 2011 : Réactivité en milieux fluides confinés et à la surface des matériaux
- ✓ **Expert pour les journaux scientifiques :**
 - Membre du comité de rédaction de l'open access journal ISRN Physical Chemistry
 - 15-20 articles / an, Photochem. Photobiol. Sci, J. Phys. Chem., Nature Comm, Chem. Eur. J, Scientific Report...

1.4.4 Responsabilités Collectives

2016-2019 : Membre élu du Conseil de la Division Chimie Physique

2016-2020 : Membre du Bureau du GDR Magnétisme et commutation moléculaires, Chargé de mission

2015-2020 : Membre nommé du Conseil de laboratoire LASIR

2012 – 2015 : Responsable du site web et des relations avec le japon (Deputy director) pour le GDRI Phenics : Photocommutation des molécules organiques, systèmes et applications

2012-2015 : Membre du Bureau du GDR GdR Magnétisme et commutation moléculaires

2013-2015 : Membre du conseil de réflexion sur la PSSI au LASIR

2003-2005 : Représentant des Doctorants au Conseil du laboratoire du PPSM

1.4.5 Associations à caractères scientifique

- Membre de la Société Française et Européenne de Chimie,
- Membre du Groupe Français de Photochimie Photophysique et Photosciences (GFP2P)
- Membre du Groupe Français de Photobiologie
- Membre de la European Photochemistry Association (EPA)
- Membre de l'American Chemical Society

1.4.6 Activités d'intérêt général

2012-2016 : Responsable des expériences de temps de vie de fluorescence sous microscope

2008-2012 : Aide aux expériences de spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis-IR fs - ms

2006-2007 : Responsable des expériences en microscopie confocale de fluorescence et des projets sur les nouvelles sources de photons uniques

1.4.7 Membres de communautés scientifiques

2016-2021 : Membre du GDR Ultrafast Phenomena

2012-2020 : Membre du GDR Magnétisme et commutation moléculaires

2007- 2015 : Membre du GDRI – CNRS PHENICS Photocommutation des molécules organiques, systèmes et applications

2005-2007 : Membre du SUPRAMATES / ESF Supramolecular materials for new functional structures

2003-2005 : Membre du GDR-CNRS COMES (Commutation moléculaire à l'état solide) et POM3 (Photochromes organiques : Molécules, Mécanismes, Matériaux).

1.5] Mobilité

2012-2016 : Dans le cadre du GDRI et de ma responsabilité des relations avec le Japon, j'ai visité 14 différents laboratoires, l'ambassade à Tokyo, bureau du CNRS (voir liste des séminaires,...)

2015-2016 : 3 expériences de faisceaux XFEL (PI Dr. M. Weik, IBS):

- a. LCLS (Stanford, USA) LM47 23-27 June 2016
- b. SACLA (Spring 8, Japan) 22-24 July 2015
- c. LCLS (Stanford, USA) LI57 29 April - 3 May 2016

2014-2016 : 1 semaine par an en Suisse (Zurich University) ou en Pologne (Poznan Universtiy, Pr. G. Burdzinski) pour réaliser des mesures d'absorption transitoire fs

2015 : 1 semaine Université de Kumamoto (Pr. Fukaminato) dans le cadre du PHC Sakura (R. Métivier)

2015 : Professeur invité 2 semaines / Université d'Aoyama Gakuin, Pr. J. Abe

2014 : 1 mois Chercheur Invité / Université d'Osaka, Pr. H. Miyasaka

2009-2014 : réunions / séjours (2 * 1 semaine) pour chaque projet internationaux dont je suis le coordinateur

PHC Sakura / Japon (2010 – 2011)

PHC Tournesol / Belgique (2009 – 2010)

PHC Polonium / Pologne (2010 – 2011)

PICS Belgique (2012 – 2014)

Projet conjoint CNRS-JSPS (2012 – 2013)

2010-2012 : 2* 1 semaine dans le cadre du PICS (Espagne, Pr. C. Ruckebusch)

2012 : 1 mois Professeur Invité / Université de Aoyama Gakuin, Pr. J. Abe

2012 : 2 semaines chez le Pr. J. Hotta pour exprimer de la protéine luciférase à partir de luciole japonais vivant dans le cadre du projet HFSP.

2010, 2012 : 2 BQR de l'université Lille-1 pour établir des nouvelles relations (enseignement / thèse en co-tutelle avec l'université de Yamagata (2 semaines en 2012) et National Chiao Tung University à Taiwan (1 semaine en 2010).

2011 : 1 semaine Russie Marie Curie BioSol (2011-2013)

2005-2007 : Stage Postdoctoral Belgique

2003 : Séjour de recherche-Collège Doctoral franco-Japonais : 2^{ème} année de thèse au Japon

2000 : 3 mois Stage de maîtrise, Université de Shizuoka, Hamamatsu, Japon

1.6] Production scientifique

1.6.1 Revue à comités de lectures : 77 Publications

- (77) F. Ito, J. Fujimori, N. Oka, **M. Sliwa**, C. Ruckebusch, S. Ito, H. Miyasaka, *AIE phenomena of a cyanostilbene derivative as a probe of molecular assembly process* **Faraday Discussions (IF 3.5)**, 2016, in press., **Nombre de citations : 0**
- (76) Y. Smortsova, F. Miannay, H. Oher, B. Marekha, J. Dubois, M. Sliwa, O. Kalugin, A. Idrissi *Solvation dynamics and rotation of coumarin 153 in a new ionic liquid/molecular solvent mixture model: [BMIM][TFSI]/propylene carbonate* **J. Mol. Liq. (IF 2.7)**, 2016, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.10.008, **Nombre de citations : 0**
- (75) W. K. C. Lo, C. E. Castillo, R. Gueret, J. Fortage, M. Rebarz, **M. Sliwa**, F. Thomas, C. J. McAdam, G. B. Jameson, D. A. McMorrán, J. D. Crowley, M. Collomb, and A. G. Blackman *Synthesis, Characterization, and Photocatalytic H₂-Evolving Activity of a Family of [Co(N₄Py)(X)]_n+ Complexes in Aqueous Solution* **Inorg. Chem. (IF 4.8)**, 2016, 55, 4564–4581, **Nombre de citations : 0**
- (74) S. Hugelier, J. de Rooi, R. Bernex, S. Duwé, O. Devos, **M. Sliwa**, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch *Sparse deconvolution of high-density super-resolution images* **Scientific Reports (IF 5.2)**, 2016, 6, 21413, **Nombre de citations : 1**
- (73) J-P. Colletier, **M. Sliwa***, F-X. Gallat, M. Sugahara, V. Guillon, G. Schirò, N. Coquelle, J. Woodhouse, L. Roux, G. Gotthard, A. Royant, L. M. Uriarte, C. Ruckebusch, Y. Joti, M. Byrdin, E. Mizohata, E. Nanga, T. Tanaka, K. Tono, M. Yabashi, V. Adam, M. Cammarata, I. Schlichting, D. Bourgeois, Martin Weik *Serial Femtosecond Crystallography and Ultrafast Absorption Spectroscopy of the Photoswitchable Fluorescent Protein IrisFP* **J. Phys. Chem. Lett. (IF 8.5)**, 2016, 7, 882–887, **Nombre de citations : 0**
- (72) R. Gueret, C. E. Castillo, M. Rebarz, F. Thomas, A. Hargrove, J. Pécaut, **M. Sliwa**, J. Fortage, M. Collomb *Cobalt(III) tetraaza-macrocyclic complexes as efficient catalyst for photoinduced hydrogen production in water: theoretical investigation of the electronic structure of the reduced species and mechanistic insight* **J. Photochem. Photobiol. B (IF 3.0)**, 2015, 152, 82-94, **Nombre de citations : 5**
- (71) C. Ruckebusch*, R. Bernex, F. Allegrini, **M. Sliwa**, J. Hofkens, P. Dedecker *Mapping pixel dissimilarity in wide-field super-resolution fluorescence microscopy* **Anal. Chem. (IF 5.8)**, 2015, 87, 4675 – 4682, **Nombre de citations : 1**
- (70) L. Marcéllis, M. Rebarz, V. Lemaury, E. Fron, J. De Winter, C. Moucheron, P. Gerbaux, D. Beljonne, **M. Sliwa***, A. Kirsch-De Mesmaeker* *Photo-addition of Two Guanine Bases to Single Ru-TAP Complexes. Computational Studies and Ultrafast Spectroscopies to Elucidate the pH Dependence of Primary Processes* **J. Phys. Chem. B (IF 3.1)**, 2015, 119, 4488–4500, **Nombre de citations : 2**
- (69) A. Ghose, M. Rebarz, O. V. Maltsev, L. Hintermann, C. Ruckebusch, E. Fron, J. Hofkens, Y. Mély, P. Naumov*, **M. Sliwa***, P. Didier* *Emission Properties of Oxyluciferin and its Derivatives in Water: Revealing the Nature of the Emissive Species in Firefly Bioluminescence*, **J. Phys. Chem. B (IF 3.1)**, 2015, 119, 2638–2649, **Nombre de citations : 6**
- (68) M. Sandroni, A. Maufroy, M. Rebarz, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Ruckebusch, O. Poizat, **M. Sliwa***, F. Odobel* *Design of Efficient Photoinduced Charge Separation in Donor–Copper(I)–Acceptor Triad* **J. Phys. Chem. C (IF 4.5)**, 2014, 118, 28388–28400, **Nombre de citations : 3**
- (67) J. Massaad, Y. Coppel, **M. Sliwa***, M. L. Kahn*, C. Coudret*, F. Gauffre* *Photocontrol of Luminescent Inorganic Nanocrystals via an Organic Molecular Switch* **Phys. Chem. Chem. Phys. (IF 4.4)**, 2014, 16, 22775—22783, **Nombre de citations : 2**
- (66) J. Guérin, A. Léaustic, S. Delbaere, J. Berthet, R. Guillot, C. Ruckebusch, R. Métivier, K. Nakatani, M. Orio,* **M. Sliwa***, P. Yu* *A multifunctional photoswitch: 6π electrocyclization versus ESIPT and Metallation* **Chem. Eur. J. (IF 5.7)**, 2014, 20, 12279–12288, **Nombre de citations : 2**

- (65) O. V. Maltsev, L. Yue, M. Rebarz, L. Hintermann, **M. Sliwa**, C. Ruckebusch, L. Pejov, Y. Liu, P. Naumov
Vibrational Spectra of Chemical and Isotopic Variants of Oxyluciferin, the Light Emitter in the Firefly Bioluminescence
Chem. Eur. J. (IF 5.7), 2014, 20, 10782 – 10790, **Nombre de citations : 1**
- (64) E. Fron, **M. Sliwa**, V. Adam, J. Michiels, S. Rocha, P. Dedecker, J. Hofkens and H. Mizuno*
Excited state dynamics of the photoconvertible fluorescent protein Kaede revealed by ultrafast spectroscopy
Photochem. Photobiol. Sci. (IF 2.2), 2014, 13, 867-874, **Nombre de citations : 3**
- (63) T. Stoll, M. Gennari, J. Fortage, C. E. Castillo, M. Rebarz, **M. Sliwa**, O. Poizat, F. Odobel, A. Deronzier,* and M. Collomb*
An efficient RuII-RhIII-RuII Polypyridyl Photocatalyst for Visible-light-driven Hydrogen Production in Aqueous Solution
Angew. Chem. Int. Ed. (IF 11.7), 2014, 53, 1654–1658, **Nombre de citations : 26**
- (62) P. Wnuk, G. Burdziński, **M. Sliwa**, M. Kijak, A. Grabowska, J. Sepioł, J. Kubicki
From ultrafast events to equilibrium - uncovering the unusual dynamics of ESIPT reaction. The case of dually fluorescent diethyl-2,5-(dibenzoxazolyl)-hydroquinone
Phys. Chem. Chem. Phys. (IF 4.4), 2014, 16, 2542-2552, **Nombre de citations : 12**
- (61) L. Sambe, K. Belal, F. Stoffelbach, J. Lyskawa, F. Delattre, M. Bria, F. X. Sauvage, **M. Sliwa**, V. Homblot, B. Charleux, G. Cooke, P. Woisel
Multi-stimuli responsive supramolecular diblock copolymers
Polym. Chem. (IF 5.6), 2014, 5, 1031-1036, **Nombre de citations : 12**
- (60) B. Debus, **M. Sliwa**, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch
Multivariate curve resolution — alternating least squares to cope with deviations from data bilinearity in ultrafast time-resolved spectroscopy
Chemom. Intell. Lab. Syst. (IF 2.2), 2013, 128, 101– 110, **Nombre de citations : 4**
- (59) N. Mouton, O. Devos, **M. Sliwa**, A. de Juan, C. Ruckebusch
Multivariate curve resolution – Alternating least squares applied to the investigation of ultrafast competitive photoreactions
Analytica Chimica Acta (IF 4.7), 2013, 788, 8– 16, **Nombre de citations : 4**
- (58) M. Rebarz, B. Kukovec, O. V. Maltsev, C. Ruckebusch, L. Hintermann, P. Naumov, **M. Sliwa***
Deciphering the Protonation and Tautomeric Equilibria of Firefly Oxyluciferin by Molecular Engineering and Multivariate Curve Resolution
Chem. Sci. (IF 9.1), 2013, 4, 3803-3809 (Front Cover), **Nombre de citations : 16**
- (57) S. Delbaere, M. Orio, J. Berthet, **M. Sliwa**, S. Hatano, J. Abe,
Insight into the recombination of radical pairs in hexaarylbiimidazoles
Chem. Commun. (IF 6.5), 2013, 49, 5841-5843, **Nombre de citations : 3**
- (56) J. J. de Rooi, O. Devos, **M. Sliwa**, C. Ruckebusch, P. H.C. Eilers
Mixture models for two-dimensional baseline correction, applied to artifact elimination in time-resolved spectroscopy
Analytica Chimica Acta (IF 4.7), 2013, 771, 7– 13, **Nombre de citations : 5**
- (55) K. Mutoh, **M. Sliwa**, and J. Abe
Rapid Fluorescence Switching by Using a Fast Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer
J. Phys. Chem. C (IF 4.5), 2013, 117, 4808–481, **Nombre de citations : 19**
- (54) G. Burdzinski, **M. Sliwa**, Y. Zhang, S. Delbaere, T. Pedzinski and J. Réhault
Photochemical formation of thiirene and thioketene in 1,2,3-thiadiazoles with phenyl substituents studied by time-resolved spectroscopy
Photochem. Photobiol. Sci. (IF 2.2), 2013, 12, 895-90, **Nombre de citations : 1**
- (53) S. Aloïse, **M. Sliwa**, G. Buntinx, S. Delbaere, A. Perrier, F. Maurel, D. Jacquemin and M. Takeshita
Do inverse dithienylethenes behave as normal ones? A joint spectroscopic and theoretical investigation
Phys. Chem. Chem. Phys. (IF 4.4), 2013, 15, 6226 – 6234, **Nombre de citations : 15**
- (52) G. Burdzinski, J. Kubicki, **M. Sliwa**, J. Réhault, Y. Zhang, S. Vyas, H. L. Luk, C. M. Hadad, and M. S. Platz
Mechanistic Aspects of Ketene Formation Deduced from Femtosecond Photolysis of Diazocyclohexadienone, o-Phenylene Thioxocarbonate, and 2-Chlorophenol
J. Org. Chem., 2013 (IF 4.7), 78, 2026–2032, **Nombre de citations : 10**

- (51) T. Stoll, M. Gennari, I. Serrano, J. Fortage, J. Chauvin, M. Rebarz, O. Poizat, **M. Sliwa**, F. Odobel, A. Deronzier, M. Collomb
[RhIII(dmbpy)2Cl2]⁺ (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) as high efficient catalyst for visible-light-driven hydrogen production in pure water solvent. Comparison with other rhodium catalysts
Chem. Eur. J. (IF 5.7), **2013**, 19, 782–792, **Nombre de citations : 21**
- (50) M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, **M. Sliwa**, C. Bremard
Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites
J. Phys. Chem. C (IF 4.5), **2012**, 116, 9092–9105, **Nombre de citations : 12**
- (49) S. Aloïse, Z. Pawlowska, C. Ruckebusch, **M. Sliwa**, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, P. Jacques, J. Malval, L. Poisson, G. Piani, J. Abe
A two-step ICT process for solvatochromic betaine pyridinium revealed by ultrafast spectroscopy, Multivariate Curve Resolution, and TDDFT calculations,
Phys. Chem. Chem. Phys. (IF 4.4), **2012**, 14, 1945–1956, **Nombre de citations : 19**
- (48) H. Lin, S. P. Centeno, L. Su, B. Kenens, S. Rocha, **M. Sliwa**, J. Hofkens, H. Uji-i
Mapping of surface enhanced fluorescence on metal nano-particles using super-resolution photo-activation localization microscopy
(Cover) **Chem. Phys. Chem. (IF 3.1)**, **2012**, 13, 973 – 981, **Nombre de citations : 32**
- (47) C. Ruckebusch, **M. Sliwa***, P. Pernot, A. de Juan, R. Tauler
Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: a review
J. Photochem. Photobiol. C (IF 12), **2012**, 13, 1– 27, **Nombre de citations : 45**
- (46) G. Burdzinski, **M. Sliwa**, Y. Zhang, S. Delbaere
Early Events in the Photochemistry of 1,2,3-Thiadiazole Studied by Ultrafast Time Resolved UV-Vis and IR Spectroscopies
J. Phys. Chem. A (IF 2.8), **2011**, 115, 14300–14305, **Nombre de citations : 7**
- (45) Y. Pellegrin, M. Sandroni, E. Blart, A. Planchat, M. Evain*, N. C. Bera, M. Kayanuma, **M. Sliwa***, M. Rebarz, O. Poizat, C. Daniel*, F. Odobel*
New Heteroleptic Bis-Phenanthroline Copper(I) Complexes with Dipyridophenazine or Imidazole Fused Phenanthroline Ligands: Spectral, Electrochemical, and Quantum Chemical Studies
Inorg. Chem. (IF 4.8), **2011**, 50, 11309–11322, **Nombre de citations : 29**
- (44) A. Perrier*, S. Aloïse*, Z. Pawlowska, **M. Sliwa**, F. Maurel, J. Abe
Photoinduced intramolecular charge transfer process of betaine pyridinium: A theoretical spectroscopic study
Chem. Phys. Lett. (IF 1.8), **2011**, 515, 42–48, **Nombre de citations : 8**
- (43) Z. Pawlowska, A. Lietard, S. Aloïse*, **M. Sliwa**, A. Idrissi, O. Poizat, G. Buntinx, S. Delbaere, A. Perrier, F. Maurel, P. Jacques, J. Abe
The excited state dipole moments of betaine pyridinium investigated by an innovative solvatochromic analysis and TDDFT calculations.
Phys. Chem. Chem. Phys. (IF 4.4), **2011**, 13, 13185–13195, **Nombre de citations : 14**
- (42) O. Devos, N. Mouton, **M. Sliwa**, C. Ruckebusch
Baseline correction methods to deal with artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy
Anal. Chim. Acta (IF 4.7), **2011**, 705, 64– 71, **Nombre de citations : 7**
- (41) J. Kubicki, Y. Zhang, S. Vyas, G. Burdzinski, H. L. Luk, J. Wang, J. Xue, H. Peng, E. A. Pritchina, **M. Sliwa**, G. Buntinx, N. P. Gritsan, C. Hadad, M. Platz
Photochemistry of 2-Naphthoyl Azide. An Ultrafast Time-Resolved UV–Vis and IR Spectroscopic and Computational Study
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), **2011**, 133, 9751–9761, **Nombre de citations : 17**
- (40) **M. Sliwa***, P. Naumov, H. Choi, Q. Nguyen, B. Debus, S. Delbaere, C. Ruckebusch
Effects of a Self-Assembled Molecular Capsule on the Ultrafast Photodynamics of a Photochromic Salicylideneaniline Guest
Chem. Phys. Chem. (IF 3.1), **2011**, 12, 1669 – 1672, **Nombre de citations : 15**
- (39) G. Nasr, A. Guerlin, F. Dumur, S. A. Baudron, E. Dumas, F. Miomandre, G. Clavier, **M. Sliwa**, C. R. Mayer
Dithiolate-Appended Iridium(III) Complex with Dual Functions of Reducing and Capping Agent for the Design of Small-Sized Gold Nanoparticles
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), **2011**, 133, 6501–6504, **Nombre de citations : 14**

- (38) N. Mouton, A. de Juan, **M. Sliwa**, C. Ruckebusch
Hybrid hard- and soft-modeling approach for the resolution of convoluted femtosecond spectrokinetic data
Chemom. Intell. Lab. Syst. (IF 2.2), 2011, 105, 74-82, **Nombre de citations : 6**
- (37) O. Poizat, M. Sliwa, C. Ruckebusch, S. Aloïse et G. Buntinx
La chimie ultra-rapide capturée en temps réel
Actualité Chimique (IF 0.03), 2011, Janvier – Février, 348-349, **Nombre de citations : 7**
- (36) M.I. Zakharova, C. Coudret, V. Pimienta, J.C. Micheau, **M. Sliwa**, O. Poizat, G. Buntinx, S. Delbaere, G. Vermeersch, A.V. Metelitsa, N. Voloshin, V.I. Minkin
Kinetic modelling of the photochromism and metal complexation of a spiropyran dye: Application to the Co(II) – Spiroindoline-diphenyloxazolebenzopyran system
Dyes and Pigments (IF 4.0), 2011, 89, 324-329, **Nombre de citations : 11**
- (35) G. Buntinx, O. Poizat, S. Foley, **M. Sliwa**, S. Aloïse, V. Lokshin, and A. Samat
Sub-picosecond transient absorption spectroscopy of substituted photochromic spironaphthoxazine compounds
Dyes and Pigments (IF 4.0), 2011, 89, 305-312, **Nombre de citations : 7**
- (34) S. Vyas, S. Muthukrishnan, J. Kubicki, R. McCulla, G. Burdzinski, **M. Sliwa**, M. Platz, C. Hadad
Ultrafast Spectroscopy and Computational Study of the Photochemistry of Diphenylphosphoryl Azide: Direct Spectroscopic Observation of a Singlet Phosphorylnitrene
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2010, 132, pp 16796–16804, **Nombre de citations : 13**
- (33) S. Aloïse, **M. Sliwa**, Z. Pawlowska, J. Réhault, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, S. Yamaguchi, M. Takeshita
Bridged Photochromic Diarylethenes Investigated by Ultrafast Absorption Spectroscopy: Evidence for Two Distinct Photocyclization Pathways
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2010, 132, 7379–7390, **Nombre de citations : 34**
- (32) N. Mouton, **M. Sliwa**, G. Buntinx, C. Ruckebusch
Deconvolution of femtosecond time-resolved spectroscopy data in multivariate curve resolution. Application to the characterization of ultrafast photoinduced intramolecular proton transfer
J. Chemom. (IF 1.8), 2010, 24, 424 – 433, **Nombre de citations : 8**
- (31) **M. Sliwa**,* N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson,* A. Idrissi, S. Aloïse, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx
Investigation of ultrafast photoinduced processes for salicylidene aniline in solution and gas phase: toward a general photo-dynamical scheme.
Photochem. Photobiol. Sci. (IF 2.2), 2010, 9, 661-669, **Nombre de citation : 54**
- (30) G. Burdzinski, Y. Zhang, P. Selvaraj, **M. Sliwa**, M. S. Platz
Direct Observation of 1,2-Hydrogen Migration in the Excited States of Alkyl Diazo Esters by Ultrafast Time Resolved IR Spectroscopy
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2010, 132, 2126-2127, **Nombre de citations : 9**
- (29) E. Fron, A. Deres, S. Rocha, G. Zhou, K. Müllen, F. C. De Schryver, **M. Sliwa**, H. Uji-i, J. Hofkens and T. Vosch
Unraveling Excited-State Dynamics in a Polyfluorene-Perylenediimide Copolymer
J. Phys. Chem. B (IF 3.1), 2010, 114, 1277–1286, **Nombre de citations : 12**
- (28) Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, S. Vyas, C. Hadad, **M. Sliwa**, O. Poizat, G. Buntinx, M. Platz
A Study of the S1 Excited State of para-Methoxy 3-Phenyl-3-Methyl Diazirine by Ultrafast Time Resolved UV-Vis and IR Spectroscopies and Theory
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2009, 131, 13784–13790, **Nombre de citations : 19**
- (27) **M. Sliwa**,* N. Mouton, C. Ruckebusch, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, R. Métivier, K. Nakatani, H. Masuhara, T. Asahi
Comparative investigation of ultrafast photoinduced processes in salicylidene-aminopyridine in solution and solid state
J. Phys. Chem. C (IF 4.5), 2009, 113, 11959–11968, **Nombre de citations : 30**
- (26) T. Vosch, E. Fron, J. Hotta, A. Deres, H. Uji-i, A. Idrissi, J. Yang, D. Kim, L. Puhl, A. Haeuseler, K. Muellen, F. De Schryver, **M. Sliwa**, J. Hofkens
Synthesis, ensemble and single molecule characterization of a diphenyl-acetylene linked perylenediimide trimer
J. Phys. Chem. C (IF 4.5), 2009, 113, 11773-11782, **Nombre de citations : 23**

- (25) R. Yasukuni, **M. Sliwa**, J. Hofkens, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, T. Asahi
Size-Dependent Optical Properties of Dendronized Perylenediimide Nanoparticle Prepared by Laser Ablation in Water
Jpn. J. Appl. Phys. (IR 1.1), 2009, 48, 065002, **Nombre de citations : 11**
- (24) E. Fron, E. Coutiño-Gonzalez, L. Pandey, **M. Sliwa**, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, J. Thomas, Z. Dong, V. Leen, M. Smet, W. Dehaen and T. Vosch (Cover)
Synthesis and photophysical characterization of chalcogen substituted BODIPY dyes
New J. Chem. (IF 3.2), 2009, 33, 1490-1496, **Nombre de citations : 40**
- (23) O. Poizat, S. Aloise, **M. Sliwa**, G. Buntinx, E. Shilova, C. Moustrou
Transient absorption studies of the photochromic behavior of 3H-naphtho[2,1-b]pyran linked to a p-nitroaniline group
New J. Chem., 2009 (IF 3.2), 33 (6), 1427-1432, **Nombre de citations : 2**
- (22) P. Dedecker, B. Muls, A. Deres, H. Uji-i, J. Hotta, **M. Sliwa**, J. Soumillion, K. Müllen, J. Enderlein, J. Hofkens (Cover)
Defocused Wide-field Imaging Unravels Structural and Temporal Heterogeneity in Complex Systems
Adv. Mater. (IF 18.9), 2009, 21, 1079-1090, **Nombre de citations : 47**
- (21) C. Ruckebusch, **M. Sliwa**, J. Réhault, P. Naumov, J.P. Huvenne, G. Buntinx
Hybrid hard- and soft-modelling applied to analyze ultrafast processes by femtosecond transient absorption spectroscopy: Study of the photochromism of salicylidene anilines
Anal. Chim. Acta (IF 4.7), 2009, 624, 228-234, **Nombre de citations : 23**
- (20) V M Martinez, G De Cremer, M B J Roeffaers, **M Sliwa**, M Baruah, D E De Vos, J Hofkens, B F Sels
Exploration of single molecule events in a haloperoxidase and its biomimic : Localization of halogenation activity
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2008, 130(40); 13192-13193, **Nombre de citations : 30**
- (19) R. Yasukuni, T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, **M. Sliwa**, J. Hofkens, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A. Herrmann, K. Müllen
Fabrication of fluorescent nanoparticles of dendronized perylenediimide by laser ablation in water
Appl. Phys. A (IF 1.4), 2008, 93(1), 5-9, **Nombre de citations : 18**
- (18) W. Qin, M. Baruah, **M. Sliwa**, M. Van der Auweraer, W. M. De Borggraeve, D. Beljonne, B. Van Averbeke, N. Boens
Ratiometric, Fluorescent BODIPY Dye with Aza Crown Ether Functionality: Synthesis, Solvatochromism, and Metal Ion Complex Formation
J. Phys. Chem A (IF 2.8), 2008, 112(27), 6104-6114, **Nombre de citations : 67**
- (17) **M. Sliwa**, A. Spangenberg, I. Malfant, P. G. Lacroix, R. Métivier, R. B. Pansu, K. Nakatani
Structural, Optical and Theoretical Studies of a Thermochromic Organic Crystal with Reversibly Variable Second Harmonic Generation
Chem. Mater. (IF 9.4), 2008, 20(12), 4062-4068, **Nombre de citations : 28**
- (16) G. De Cremer, Y. Antoku, M. B. J. Roeffaers, **M. Sliwa**, J. Van Noyen, S. Smout, J. Hofkens, D. E. De Vos, B. F. Sels, T. Vosch
Photoactivation of Ag exchanged zeolite A
Angew. Chem. Int. Ed. (IF 11.7), 2008, 47(15), 2813-2816, **Nombre de citations : 57**
- (15) J. Yang, M. Park, Z. S. Yoon, T. Hori, X. Peng, N. Aratani, P. Dedecker, J. Hotta, H. Uji-i, **M. Sliwa**, J. Hofkens, A. Osuka, D. Kim
Excitation Energy Migration Processes in Cyclic Porphyrin Arrays Probed by Single Molecule Spectroscopy
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2008, 130(6); 1879-1884, **Nombre de citations : 39**
- (14) P. Dedecker, J. Hotta, C. Flors, **M. Sliwa**, H. Uji-i, M. B. J. Roeffaers, R. Ando, H. Mizuno, A. Miyawaki, J. Hofkens
Sub-diffraction imaging through the selective donut-mode depletion of thermally stable photoswitchable fluorophores: numerical analysis and application to the fluorescent protein Dronpa
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2007, 129; 16132-16141, **Nombre de citations : 84**
- (13) G. De Cremer, M. B.J. Roeffaers, M. Baruah, **M. Sliwa**, B. F. Sels, J. Hofkens, D. E. De Vos
Dynamic disorder and stepwise deactivation in a chymotrypsin catalyzed hydrolysis reaction
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2007, 129; 15458-15459, **Nombre de citations : 30**

- (12) T. Rohand, J. Lycoops, S. Smout, E. Braeken, **M. Sliwa**, M. Van der Auweraer, W. Dehaen, W. M. De Borggraeve, N. Boens
Photophysics of 3,5-diphenoxy substituted BODIPY dyes in solution
Photochem. Photobiol. Sci. (IF 2.2), 2007, 6, 1061-1066, **Nombre de citations : 33**
- (11) **M. Sliwa**, C. Flors, I. Oesterling, J. Hotta, K. Mullen, F. C. de Schryver and J. Hofkens
Single perylene diimide dendrimers as single-photon sources
J. Phys.: Condens. Matter. (IF 2.2), 2007, 19, 445004-445018, **Nombre de citations : 16**
- (10) J. Clifford, T. Bell, P. Tinnefeld, M. Heilemann, S. M. Melnikov, J. Hotta, **M. Sliwa**, P. Dedecker, M. Sauer, J. Hofkens, and E. Yeow
Fluorescence of Single Molecules in Polymer Films: Sensitivity of Blinking to Local Environment
J. Phys. Chem. B (IF 3.1), 2007, 111, 6987-6991, **Nombre de citations : 70**
- (9) A. Spangenberg, **M. Sliwa**, R. Métivier, R. Dagnélie, K. Nakatani, R. Pansu, I. Malfant
N-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-4-iodobenzene, a peculiar case of nonlinear optical photo-switch.
J. Phys. Org. Chem. (IF 1.5), 2007, 20, 992-997, **Nombre de citations : 3**
- (8) A. Spangenberg, A. Brosseau, R. Metivier, **M. Sliwa**, K. Nakatani, T. Asahi, T. Uwada
Fabrication of nano-scale photochromic materials by vapor deposition method.
J. Phys. Org. Chem. (IF 1.5), 2007, 20, 985-991, **Nombre de citations : 11**
- (7) B. Kolaric, **M. Sliwa**,* M. Brucale, R. A. L. Vallée, G. Zuccheri, B. Samori, J. Hofkens and F. C. De Schryver
Single molecule fluorescence spectroscopy of pH sensitive oligonucleotides switches
Photochem. Photobiol. Sci. (IF 2.2), 2007, 6, 614-618, **Nombre de citations : 7**
- (6) **M. Sliwa**, K. Nakatani, T. Asahi, P. G. Lacroix, R. B. Pansu, H. Masuhara
Polarization and Wavelength Dependent Nonlinear Optical Properties of a Photo-switchable Organic Crystal
Chem. Phys. Lett. (IF 1.8), 2007, 437, 212-217, **Nombre de citations : 26**
- (5) C. Flors, I. Oesterling, T. Schnitzler, E. Fron, G. Schweitzer, **M. Sliwa**, A. Herrmann, M. Auweraer, F. C. de Schryver, Klaus Müllen and Johan Hofkens
Energy- and Electron-Transfer in Ethynylene Bridged Perylene Diimide Multichromophores: Danger at the Bay
J. Phys. Chem. C (IF 4.5), 2007, 111, 4861-4870, **Nombre de citations : 67**
- (4) M. Park, M. Yoon, Z. S. Yoon, T. Hori, X. Peng, N. Aratani, J. Hotta, H. Uji-i, **M. Sliwa**, J. Hofkens, A. Osuka, and D. Kim
Single Molecule Spectroscopic Investigation of Energy Migration Processes in Cyclic Porphyrin Arrays.
J. Am. Chem. Soc. (IF 13), 2007, 129, 3539-3544, **Nombre de citations : 28**
- (3) **M. Sliwa**, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P.G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani
Design, Synthesis, Structural and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Crystals: Towards Reversible Molecular Switches
Chem. Mater. (IF 9.4), 2005, 17, 4727-4735, **Nombre de citations : 147**
- (2) **M. Sliwa**, T. Asahi, H. Masuhara, K. Nakatani
Photochromic dynamics of salicylidene aniline in solid state by using femtosecond transient absorption spectroscopy
Mol. Cryst. And Liq. Cryst. (IF 0.5), 2005, 431, 541-248, **Nombre de citations : 7**
- (1) P. Feneyrou, F. Soyer, P. Le Barny, E. Ishow, **M. Sliwa**, J.A. Delaire
Photochromic compounds as optical limiters in the nanosecond time range: the example of mercury dithizonate complex
Photochem. Photobiol. Sci. (IF 2.2), 2003, 2, 195-202, **Nombre de citations : 7**

1.6.2. Conférences invitées présentées dans des congrès : 17

- (17) **Keynote – Joint Congress of the French and Italian Photochemists and Photobiologists**, 19-22 September, Bari 2016
Ultrafast photodynamics of photo-switchable fluorescent proteins: ultrafast absorption spectroscopy and serial femtosecond crystallography
M. Sliwa, C. Ruckebusch

- (16) **Invited - Toward an international laboratory between France & Japan on Photochemistry, French Embassy, Tokyo 1st April 2016**
Photochromism for ultrafast nanoscopy
M. Sliwa
- (15) **Invited - Design of Innovative Photochromic Applications, Pacificchem, Honolulu, 17-18 December 2015**
Single particle and ultrafast spectroscopy of new photochromic nanoparticles
M. Sliwa, B. Debus, R. Bernex, C. Ruckebusch, C. Pavageau, R. Métivier, P. Yu, H. Miyasaka, J. Abe
- (14) **Invited - Colloque sur "Lumières sur la Photochimie et la Photobiologie », ENS-Cachan Cachan, 8 -9 December 2015**
Ultrafast absorption spectroscopy of photo-switchable fluorescent proteins
M. Sliwa, L. Uriarte, C. Ruckebusch
- (13) **Invited speaker - Workshop "Spectroscopie Ultrarapide pour les Systèmes d'Intérêt Biologique", Orsay, 26-27 Janvier 2015**
Spectroscopie ultrarapide des états excités responsables de la bioluminescence des lucioles
M. Sliwa, M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, J. Hotta, P. Naumov
- (12) **Invited lecturer - Ecole thématique CNRS Photoswitch, Dourdan (France), 7-10 Décembre 2014**
Exploring the photodynamics of organic photochromic materials : ultrafast spectroscopy
M. Sliwa
- (11) **Invited Speaker – 8th Asian Photochemistry conference (APC), Thiruvananthapuram Kerala (India), 10-13 November 2014**
Some Insights about the Emissive Species in Firefly Bioluminescence
M. Sliwa, M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, J. Hotta, P. Naumov
- (10) **Invited speaker – 248th National ACS Meeting / Photoinduced Proton Transfer in Chemistry and Biology Symposium, San Francisco (USA), 10-14 August 2014**
Exploring the photochromism of new salicylideneanilines in different environment with transient spectroscopies and chemometrics modeling
M. Sliwa, B. Debus, G. Burdzinski, P. Naumov, P. Yu, C. Ruckebusch
- (9) **Invited Tutorial - GDR MCM-2 Journées Scientifiques 2013, Dourdan (France), 10-12 décembre 2013**
Synthesis and ultrafast spectroscopy of Photochromic Nanoparticles with fast thermal back reaction
M. Sliwa, B. Debus, S. Hatano, T. Katayama, R. Vitale, M. Orio, M. Choël, J. Piard, R. Métivier, J. Réhault, C. Ruckebusch, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka
- (8) **Invited speaker – Japan – France Bilateral Symposium on Photoresponsive Materials 2013, Kanagawa (Japan), 26 April 2013**
The photodynamics of complex photochromic systems explored by chemometrics and ultrafast spectroscopy
M. Sliwa, B. Debus, M. Orio, C. Ruckebusch, J. Guerin, P. Yu, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka
- (7) **Invited Speaker - Woren International Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics, Zlockie (Poland), 17-21 February 2013**
Synthesis, single particle and ultrafast spectroscopy of new photo-active organic nanoparticles.
M. Sliwa, B. Debus, C. Ruckebusch, G. Burdzinski, T. Asahi, J. Hofkens, J. Helbing, H. Miyasaka, J. Abe
- (6) **Invited Speaker - International Workshop on Chemometrics in time-resolved and imaging spectroscopy, Instrumental measurements and data analysis, Lille (France), 3-4 December 2012**
Photo-switchable materials investigated by chemometrics and time resolved spectroscopy.
M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (5) **Cérémonie de remise de médaille de bronze du CNRS à Rémi Métivier, Exposés Scientifiques, PPSM ENS Cachan (France), 30 Janvier 2012**
Synthèse et spectroscopie ultrarapide de systèmes photochromes complexes
M. Sliwa
- (5) **Invited speaker - First International Symposium on soft designed materials, Yamagata University, Yonezawa (Japan), 4-5 August 2011**
Characterization of the ultrafast photodynamics of complex organic photo-systems with the help of chemometric analysis.
M. Sliwa, B. Debus, P. Naumov, N. Mouton, G. Burdzinski, K. Nakatani, T. Asahi, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch

- (4) **Invited speaker - International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering Session: Molecular Switches: When Theory Meets Experiment, KOS, Grece, 3-8 October 2010**
Elucidation Of The Primary Ultrafast Steps In Photo-Switchable Systems Using Chemometric Analysis
M. Sliwa, N. Mouton, B. Debus, A. de Juan, G. Burdzinski, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch
- (3) **Invited speaker – The 1st NCTU-NAIST Workshop on “Molecular/Nano Science”, Taiwan, 12-13 November 2009**
Ultrafast photodynamics of fluorescent and photochromic nanoparticles.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, T. Asahi, P. Naumov, E. Fron, T. Vosch, J. Hofkens, R. Métivier, K. Nakatani, G. Burdzinski
- (2) **Invited speaker – International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, Shanghai (China), 25-27 October 2009**
Ultrafast photodynamics of new anils photochromic materials.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, T. Asahi, P. Naumov, R. Métivier, K. Nakatani, G. Burdzinski
- (1) **Invited speaker at Journées des Phénomènes Ultrarapides, Bordeaux (France), 27-30 April 2009**
Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde de matériaux organiques photofonctionnels
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, T. Asahi, P. Naumov, J. Hofkens, G. Burdzinski

1.6.3 Actes de colloques à comité de lecture : 3

- (3) **M. Sliwa***, N. Mouton, B. Debus, A. de Juan, G. Burdzinski, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch
Elucidation Of The Primary Ultrafast Steps In Photo-Switchable Systems Using Chemometric Analysis
AIP Conference Proceeding, 2015, 1642, 497-500
- (2) C. Ruckebusch, N. Mouton, Thomas Gladysz, A. Rendelmann, G. Buntinx, **M. Sliwa***
Chemometric analysis of femtosecond transient absorption spectroscopy data: Study of the photochromism of anils
Sci China Phys Mech Astron., 2010, 53, 1024-1035 (Actes de congrès à comité de lecture, Femtochemistry IX, Pékin, 2009)
- (1) **M. Sliwa**, A. Spangenberg, R. Métivier, S. Létard, K. Nakatani, P. Yu
Organic Crystals for Second Harmonic Generation Switching base on Anil Photochromes.
Res. Chem. Intermed., 2008, 34, 181–190 (Acte de congrès)

1.6.4 Communications présentées à des congrès, symposium : 27

Conférences internationales: 22

- (22) **XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka (Japan), 3-8 April 2016**
Ultrafast absorption spectroscopy of photo-switchable fluorescent proteins
M. Sliwa, L. M. Uriarte, C. Ruckebusch
- (21) **10th Symposium on Photochromism & Phenics International Network Symposium 2015**, CNRS Institute Cargese, , 23-27 November 2015
Ultrafast absorption spectroscopy of photo-switchable fluorescent proteins
M. Sliwa, L. Uriarte, C. Ruckebusch
- (20) **International Symposium Photonic and Electronic Molecular Machines, Toulouse (France), 6-7 October 2015**
Getting unprecedented fast photochromic organic nanoparticles: a challenge solved using bridged hexaarylbiimidazole
M. Sliwa, B. Debus, C. Ruckebusch, M. Orio, H. Miyasaka, J. Abe
- (19) **14th European Conference on Nonlinear Optical Spectroscopy (ECONOS) Conference, Leuven (Belgium)**
12-15 April, 2015
Multiset multivariate curve resolution of transient absorption spectroscopy data to model ultrafast photodynamics
B. Debus, O. Devos, M. Orio, J. Rehault , G. Burdzinski, C. Ruckebusch, M. Sliwa

- (18) **XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Bordeaux (France), 13-18 July 2014**
Ultrafast spectroscopy and advanced data analysis of Oxyluciferin and its synthetic derivatives to understand the molecular mechanism of Bioluminescence
M. Sliwa, M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, J. Hotta, P. Naumov
- (17) **ISOP-13 International Symposium on Photochromism & Phenics International Network Symposium 2013**, Berlin University (Germany), 22-26 September 2013
Nano-Confinement of Radical Interaction to Tailor Fast Switching Photochromic Materials
M. Sliwa, B. Debus, S. Hatano, T. Katayama, R. Vitale, M. Orio, M. Choël, J. Piard, R. Métivier, J. Réhault, C. Ruckebusch, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka
- (16) **International Conference on Photochemistry, Leuven (Belgium), 21-26 July 2013**
Design and photodynamics of an efficient photo-induced charge separation in a stable heteroleptic donor-diimine copper(I)-acceptor triad
M. Sliwa, M. Rebarz, M. Sandroni, A. Maufroy, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Ruckebusch, O. Poizat, M. Kaucikas, J. J. Van Thor, F. Odobel
- (15) **13th HFSP Awardees Meeting, Strasbourg (France), 7-10 July, 2013**
Ultrafast spectroscopy and advanced data analysis of Oxyluciferin and its synthetic derivatives to understand the molecular mechanism of Bioluminescence
M. Sliwa, M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, B. Kukovec, P. Naumov
- (14) **International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry, Lille (France), 2-5 July 2013**
Ultrafast spectroscopy and advanced data analysis of Oxyluciferin and its synthetic derivatives to understand the molecular mechanism of Bioluminescence
M. Sliwa, M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, B. Kukovec, P. Naumov
- (13) **Phenics International Network Symposium 2012**, Nantes University (France), 28 November – 1 December 2012
Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast hexaarylbiimidazole nanoparticles: radical interaction as a sensitive probe of structural change.
B. Debus, S. Hatano, T. Katayama, C. Ruckebusch, M. Orio, R. Métivier, K. Nakatani, T. Katayama, H. Miyasaka, J. Abe, M. Sliwa
- (12) **7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012)**, Osaka University (Japan), 12-15 November 2012
Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast hexaarylbiimidazole nanoparticles: radical interaction as a sensitive probe of structural environment.
B. Debus, S. Hatano, T. Katayama, M. Orio, C. Ruckebusch, R. Métivier, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka, and M. Sliwa
- (11) **Russian –French Joint Symposium on Organic Photochromes, Chernogolovka (Russia), October 6-8, 2011**
Chemometric analysis of photochromic molecules: from stationary to ultrafast spectroscopy data analysis
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, B. Debus, O. Devos, S. Aloïse, S. Delbaere, O. Poizat, G. Buntinx
- (10) **International Conference on Photochemistry, Beijing (China), 7-12 August 2011**
Chemometric analysis of photo-switchable molecules: from stationary to ultrafast spectroscopy data analysis.
M. Sliwa, O. Devos, N. Mouton, B. Debus, S. Delbaere, G. Burdzinski, P. Naumov, R. Métivier, K. Nakatani, A. de Juan, C. Ruckebusch
- (9) **ISOP- International Symposium on Photochromism, Yokohama (Japan), 17-21 October 2010**
Effects of a self-assembled molecular capsule on the ultrafast photodynamics of salicylideneaniline.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, S. Delbaere, H. Choi, Q. Nguyen, P. Naumov
- (8) **Femtochemistry IX 2009 – Femtochemistry, Femtobiology, and Femtophysics, Beijing (China), 8 – 13 August 2009**
Ultrafast photodynamics of fluorescent and photochromic nanoparticles.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, T. Asahi, P. Naumov, J. Hofkens, K. Nakatani
- (7) **ICP2009 – XXIV International Conference on Photochemistry, Toledo (Spain), 19 - 24 July 2009**
Ultrafast photodynamics of organic nanoparticles: example of fluorescent and photochromic nanoparticles.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, T. Asahi, P. Naumov, J. Hofkens, K. Nakatani
- (6) **Russia-France joint symposium on molecular switching, Saissac (France), 22-25 October 2007**
Overcome the diffraction limit in fluorescence microscopy using photo-switchable molecules.
M. Sliwa, P. Dedecker, C. Flors, J. Hotta, H. Uji-I, J. Hofkens

- (5) **ISOP-07 International Symposium on Photochromism, Vancouver (Canada), 7-10 October 2007**
Breaking the diffraction limit in fluorescence microscopy using photo-switchable molecules.
M. Sliwa, P. Dedecker, C. Flors, J. Hotta, H. Uji-I, J. Hofkens
- (4) **ICP2007 - XXIII International Conference on Photochemistry, Cologne (Germany), 29 July - 3 August 2007**
Single perylene diimide dendrimers as single-photon sources
M. Sliwa, C. Flors, J. Hotta, E. Fron, P. Marsal, F.C. De Schryver, J. Hofkens, I. Oesterling, T. Schnitzler, K. Müllen
- (3) **8^{ème} Journée Francophones des Jeunes Physico-chimistes, Marly le Roi (France), 28-30 September 2005**
Photo-/Thermo-commutation à l'état solide de la Génération de Second Harmonique de salicylidène aminopyridines : investigations fondamentales
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant, R. Pansu, J.A. Delaire, P. Yu
- (2) **International Conference on Transient Chemical Structures in Dense Media, Paris (France), 14-16 March 2005**
Femtosecond transient absorption spectroscopy of photo- and thermo-switchable organics crystals
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant
- (1) **Spring meeting of Japan Society of Applied Physics, Sendai (Japan), 1-4 September 2004**
Reversible Photoswitching of Second Harmonic Generation for Salicylidene Aniline in Crystalline State
M. Sliwa, K. Nakatani, R. Pansu, T. Asahi, H. Masuhara

Conférences nationales: 5

- (5) **French Society Chemistry symposium, Lille (France), 4-9 July 2015**
Some mysteries of the Firefly Bioluminescence Unfold
M. Sliwa, M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, J. Hotta, P. Naumov
- (4) **Spring meeting of Groupe Français de Photochimie, Bordeaux University (France), 31-1 June 2012**
Synthèse et études spectroscopiques de nanoparticules photochromes à base de fast hexaarylbiimidazole.
M. Sliwa, B. Debus, R. Vittale, C. Ruckebusch, M. Orio, H. Vezin, S. Delbaere, K. Nakatani, J. Helbing, H. Miyasaka, J. Abe
- (3) **Autumn meeting of Groupe Français de Photochimie, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France), 17-18 November 2010**
Etude détaillée du photochromisme des salicylidene anilines : caractérisation d'un nouveau chemin de désactivation.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, B. Debus, N. Mouton, S. Delbaere, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, P. Naumov, G. Burdzinski
- (2) **Autumn meeting of Groupe Français de Photochimie, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France), 26-28 November 2008**
Exploring the photochromism of salicylideneanilines with transient IR spectroscopy and chemometric modelling
M. Sliwa, C. Ruckebusch, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, P. Naumov, G. Burdzinski
- (1) **Annual meeting of GDR-CNRS POM3 (Photochromes organiques : Molécules, Mécanismes, Matériaux), Lille (France), 14-15 December 2004**
Photo-commutation à l'état solide de la Génération de Seconde Harmonique (GSH) de salicylidène-anilines (anils): propriétés photochromes, investigations fondamentales
M. Sliwa, K. Nakatani, J.A. Delaire, P. Yu., T. Asahi, H. Masuhara

1.6.5 Séminaires: 42

- (42) **Seminar at Abe Laboratory, Aoyama Gakuin University (Japan), 31 March 2016**
Advanced ultrafast spectroscopies to reveal the structure to function relation in emissive bio-molecular systems
M. Sliwa
- (41) **Seminar at Kawai Laboratory, NAIST (Japan), 7 August 2015**
Elucidation of the primary ultrafast steps in photo-active biological systems
M. Sliwa

- (40) **Seminar at Miyasaka Laboratory, Osaka University (Japan), 27 July 2015**
Elucidation of the primary ultrafast steps in photo-active biological systems
M. Sliwa
- (39) **Journée scientifique de l'Institut Chevreul, Lille (France), 15 juin 2015**
De la photochimie à l'imagerie de fluorescence nanoscopique
M. Sliwa
- (38) **Seminar at Namur University, 26 May 2015**
Photo-dynamics of new organic photochromic materials with fast thermal back reaction
M. Sliwa
- (37) **Seminar at Nano-Science Center, Copenhagen University (Denmark), 11 December 2014**
Exploring the photodynamics of complex photo-active systems with transient spectroscopies and chemometrics modelling
M. Sliwa
- (36) **Seminar at Ishizaka Laboratory, Hiroshima (Japan), 22 August 2014**
Photodynamics of new photochromic nanomaterials
M. Sliwa
- (35) **Seminar at Abe Laboratory, Aoyama Gakuin University (Japan), 24 January 2014**
Design of Efficient Photo-Induced Charge Separation in Donor- Copper(I)-Acceptor Triad
M. Sliwa
- (34) **Seminar at Laboratoire des Interactions Moléculaires et de la Réactivité Chimique Photochimique, Toulouse (France), 27 June 2013**
Deciphering the dynamics of photoactive systems by chemometrics and ultrafast spectroscopy.
M. Sliwa
- (33) **Seminar at Miyasaka Laboratory, Osaka University (Japan), 22 April 2013**
Photodynamics of new heteroleptic copper(I) complexes for solar energy conversion.
M. Sliwa
- (32) **Seminar at Fukumura Laboratory, Tohoku University (Japan), 18 April 2013**
Exploring the dynamics of photoactive systems by chemometrics and ultrafast spectroscopy
M. Sliwa
- (31) **Seminar at Tamaoki Laboratory, Hokkaido University (Japan), 16 April 2013**
Exploring the dynamics of photoactive systems by chemometrics and ultrafast spectroscopy.
M. Sliwa
- (30) **Seminar at Yokoyama Laboratory, Yokohama University (Japan), 25 May 2012**
Synthesis and characterization of new complex organic photo-systems: ultrafast investigation with the help of advanced data analysis.
M. Sliwa
- (29) **Seminar at Abe Laboratory, Aoyama Gakuin University (Japan), 24 May 2012**
Ultrafast spectroscopy of Oxyluciferin and its synthetic derivatives: the origin of the bioluminescence of fireflies.
M. Sliwa
- (28) **Seminar at Matsuda Laboratory, Kyoto University (Japan), 23 May 2012**
Chemometrics to investigate complex photochromic system and derive photo-dynamical scheme.
M. Sliwa
- (27) **Seminar at Kawai Laboratory, NASIT (Japan), 22 May 2012**
The photodynamic of complex photochromic systems explored by chemometrics and ultrafast spectroscopy.
M. Sliwa
- (26) **Seminar at Irie Laboratory, Rikkyo University (Japan), 18 May 2012**
The photodynamic of complex photochromic systems explored by chemometrics and ultrafast spectroscopy.
M. Sliwa
- (25) **Seminar at Asahi Laboratory, Ehime University (Japan), 11 May 2012**
Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast hexaarylbiimidazole nanoparticles.
M. Sliwa

- (24) **Seminar at Miyasaka Laboratory, Osaka University (Japan), 11 May 2012**
Ultrafast dynamic of new heteroleptic copper complexes optimized for solar energy conversion applications.
M. Sliwa
- (23) **Seminar at Polish Academy of Sciences, Warsaw (Poland), 28 March 2012**
Synthesis and characterization of new complex organic photo-systems: ultrafast investigation with the help of advanced data analysis.
M. Sliwa
- (22) **Cérémonie de remise de médaille de bronze du CNRS à Rémi Métivier, Exposés Scientifiques, PPSM ENS Cachan (France), 30 Janvier 2012**
Synthèse et spectroscopie ultrarapide de systèmes photochromes complexes
M. Sliwa
- (21) **Seminar at Nano-Science Center, Copenhagen University (Denmark), 9 December 2011**
Synthesis and characterization of new complex organic photo-systems: single particle and ultrafast investigation with the help of advanced data analysis
M. Sliwa
- (20) **Seminar at Ivanovo University (Russia), 4 October 2011**
New investigation of the ultrafast photo-dynamics for photochromic salicylidene anilines in solution.
M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (19) **Seminar at Prof. Miyasaka Laboratory, Osaka University (Japan), 22 Avril 2011**
Chemometric analysis of photochromic molecules: from stationary to ultrafast spectroscopy data analysis.
M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (18) **Seminar at Prof. Abe laboratory, Gakuin Aoyama University (Japan), 21 Avril 2011**
Chemometric analysis of photochromic molecules: from stationary to ultrafast spectroscopy data analysis.
M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (17) **Invited Lecture, Laser Bio/Nano Science Laboratory, NCTU, Taiwan, 19 August 2010**
Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: characterization of the ultrafast photodynamics of photochromic reactions.
M. Sliwa, N. Mouton, B. Debus, C. Ruckebusch, Anna de Juan
- (16) **Seminar at Institut Lavoisier de Versailles (France), 28 Mai 2010**
Spectroscopie d'absorption transitoire de matériaux organiques photo-fonctionnels.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, K. Nakatani, T. Asahi, P. Naumov, J. Hofkens
- (15) **Seminar at Prof. Abe laboratory, Gakuin Aoyama University (Japan), 19 August 2009**
Ultrafast photodynamics of organic materials: example of fluorescent and photochromic nanoparticles.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, K. Nakatani, T. Asahi, P. Naumov, J. Hofkens
- (14) **Seminar at Prof. Abe laboratory, Gakuin Aoyama University (Japan), 18 August 2009**
What can we learn by single molecule fluorescence microscopy?
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, P. Dedecker, H. Uji-i, J. Hotta, J. Hofkens
- (13) **Seminar at Prof. S. Furukawa laboratory, Kyoto Research Park (Japan), 17 August 2009**
Ultrafast photodynamics of organic materials: example of fluorescent and photochromic nanoparticles.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, K. Nakatani, T. Asahi, P. Naumov, J. Hofkens
- (12) **Seminar at Prof. Masuhara laboratory, Hamano Life Science Research Fondation Kobe (Japan), 28 December 2007**
Using coincident photons to characterize multichromophoric systems: from cyclic porphyrin and dendrimeric structure to fluorescent organic nanoparticles.
M. Sliwa, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, J. Hotta, H. Uji-i, C. Flors
- (11) **Seminar at Laboratoire de Spectrométrie Physique, Grenoble University (France), 6 April 2007**
Visualization of individual bio-molecules by single molecule fluorescence spectroscopy
M. Sliwa, P. Dedecker, C. Flors, J. Hotta, h. Uji-i, J. Hofkens, F.C. De Schryver

- (10) **Seminar at Institut Gilbert Laustriat de la Faculté de Pharmacie, Louis Pasteur Strasbourg University (France), 26 March 2007**
Visualization of individual bio-molecules by single molecule fluorescence spectroscopy
M. Sliwa, P. Dedecker, C. Flors, J. Hotta, h. Uji-i, J. Hofkens, F.C. De Schryver
- (9) **Masuhara Laboratory – PPSM, Young Scientist Seminar, Cachan (France), 7 November 2006**
Characterization of new organic photonic devices: photodynamics of salicylidene-aminopyridine in solid state
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara
- (8) **Seminar at Prof. Takeshita laboratory, Saga University (Japan), 22 October 2006**
Photochromic anils as reversible molecular switches of second order nonlinear properties, from molecule to material
Multichromophoric dendrimers as single-photon sources, a single molecule study
M. Sliwa, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, J. Hotta, H. Uji, C. Flors
- (7) **Seminar at Prof. Irie laboratory, Fukuoka University (Japan), 21 October 2006**
Multichromophoric dendrimers as single-photon sources, a single molecule study
M. Sliwa, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, J. Hotta, H. Uji, C. Flors
- (6) **Seminar at Prof. Yokohama laboratory, Yokoyama University (Japan), 14 October 2006**
Multichromophoric dendrimers as single-photon sources, a single molecule study
Photochromic anils as reversible molecular switches of second order nonlinear properties, from molecule to material
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant
- (5) **Seminar at Prof. Abe laboratory, Gakuin Aoyama University (Japan), 13 October 2006**
Photochromic anils as reversible molecular switches of second order nonlinear properties, from molecule to material
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant
- (4) **Seminar at Institut Gilbert Laustriat de la Faculté de Pharmacie, Louis Pasteur Strasbourg University (France), 16 March 2006**
New organic photonic devices: Photochromic anils as reversible molecular switches of second order nonlinear properties, from molecule to material. Multichromophoric dendrimers as single-photon sources, a single molecule study
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, J. Hotta, H. Uji
- (3) **Invited Lecture in the « Center for Advanced Science and Innovation », Osaka University (Japan), 1 September 2005**
Photo- and thermo-switching of Second Harmonic Generation for salicylidene amino-pyridine crystals
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant
- (2) **Seminar at Groupe d'Optique Non-Linéaire et d'Optoélectronique, Strasbourg University (France), 17 May 2005**
Photo-commutation à l'état solide de la Génération de Second Harmonique de salicylidène-anilines
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant
- (1) **Seminar at Photochemistry and Spectrochemistry Laboratory, KULeuven (Belgium), 3 May 2005**
Photo- and Thermo-switching of Second Harmonic Generation for salicylidene anilines crystals
M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant

1.6.6 Communications par affiches : 17

- (17) **1st International Symposium on Photosynergetics, Osaka, Japan, 2-4 June 2016**
Dynamics in bio-nano-photonics materials: ultrafast and high resolution microscopy.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, R. Métivier, K. Nakatani, C. Coudret, J. Abe, H. Miyasaka
- (16) **12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Imaging and Probes, Strasbourg, France, 11-14th September 2011**
Investigation of the photodynamics of fluorescent dendronized perylenediimide nanoparticles combining single particle and ultrafast spectroscopy.
M. Sliwa, R. Yasukuni, B. Debus, C. Ruckebusch, T. Vosch, J. Hofkens, T. Asahi

- (15) **Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism–Innovations in Photochromism–Yokohama, Japan, 21-22 October 2010**
Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: strategies to help elucidate the ultrafast photodynamics of photoswitchable compounds.
M. Sliwa, S. Aloïse, Z. Pawlowska, N. Mouton, B. Debus, C. Ruckebusch, Anna de Juan, J. Abe
- (14) **“Frontier of Chemistry” Symposium, Paris, 21 Mai 2010**
Investigation of ultrafast photoinduced processes for photochromic salicylidene anilines in different environments.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, O. Poizat, G. Buntinx, L. Poisson, T. Asahi, P. Naumov, K. Nakatani, G. Burdzinski
- (13) **4th Symposium Japanese-French Frontiers of Science, Futuroscope Poitiers - ENSMA , France January 21 - 24, 2010**
Ultrafast photodynamics of new photo-switchable and luminescent organic materials.
M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, K. Nakatani, T. Asahi, , P. Naumov, J. Hofkens
- (12) **JSPS – CNRS Seminar, New Horizons of Photochromism : From Design of Molecules to Applications, Arras, 12-15 Octobre 2008**
Exploring the photochromism of salicylideneanilines with IR transient spectroscopies and chemometrics modelling
M. Sliwa, C. Ruckebusch, J. Réhault, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, P. Naumov, G. Burdzinski
- (11) **Ecole FEMTO 2008, Mittelwihr, 30 Septembre – 03 Octobre 2008-11-13**
Exploring the photochromism of salicylidene anilines with transient spectroscopies and chemometric modeling
M. Sliwa, C. Ruckebush, J. Réhault, S. Aloïse, O. Poizat, P. Naumov, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara
- (10) **XXIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg (Suède), 28 Juillet – 01 Aout 2008**
Exploring the photochromism of salicylidene anilines with transient spectroscopies and chemometric modeling
M. Sliwa, C. Ruckebush, J. Réhault, S. Aloïse, O. Poizat, P. Naumov, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara
- (9) **Entrants Journée DS Chimie 2008, Strasbourg, 5-6 Juin 2008**
Exploring the photochromism of salicylidene anilines with transient spectroscopies and chemometric modeling
M. Sliwa, C. Ruckebush, J. Réhault, S. Aloïse, O. Poizat, P. Naumov, K. Nakatani, T. Asahi, J. Hofkens
- (8) **E-MRS Spring meeting, Functional supramolecular architectures for organic electronics and nanotechnology, Strasbourg, 26-30 Mai 2008**
Perylenediimide containing dendrimers and nano-particles as single-photon sources and highly fluorescent nano-emitters.
M. Sliwa, J. Hotta, H. Ujii, F. C. De Schryver, J. Hofkens, R. Yasukuni, T. Asahi, K. Müller, M. Klapper, K. Müllen
- (7) **Leuven Nano Conference, Leuven (Belgique), 5-6 Juin 2007**
Perylene diimide multichromophores as single-photon sources
M. Sliwa, C. Flors, J. Hotta, E. Fron, F.C. De Schryver, J. Hofkens, R. Yasukuni, T. Asahi, H. Masuhara, I. Oesterling, T. Schnitzler, K. Müller, K. Müllen
- (6) **EUROCORES Workshop on Self-Organized Nanostructures (SONS), 31 Mai-1 Juin 2007**
Perylene diimide multichromophores as single-photon sources
M. Sliwa, C. Flors, J. Hotta, E. Fron, F.C. De Schryver, J. Hofkens, R. Yasukuni, T. Asahi, H. Masuhara, I. Oesterling, T. Schnitzler, K. Müller, K. Müllen
- (5) **Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism – Switches and Memories, Hayama (Japon), 15-18 Octobre 2006**
Photochromic anils as reversible molecular switches for second order nonlinear properties
M. Sliwa, R. Métivier, A. Spangenberg, R. Pansu, K. Nakatani, P. Yu, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant
- (4) **2nd Symposium International Nanophotonics Symposium, Handai (Japon), 26-28 Juillet 2004**
Reversible Photoswitching of Second Harmonic Generation for Salicylidene Aniline in Crystalline state
M. Sliwa, K. Nakatani, R. Pansu, T. Asahi, H. Masuhara
- (3) **Japan-France Conference on Molecular Photonics and Biophotonics at Micro and Nano-scale (JFC2003), Hyogo (Japon), 26-29 Octobre 2003**
Photochromic single crystals for switching second order nonlinear optical properties
M. Sliwa, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu.

- (2) **7th European Conference on Molecular Electronics ECME 2003, Avignon, 10-14 Septembre 2003**
Photochromic single crystals for switching second order nonlinear optical properties
M. Sliwa, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu
- (1) **Réunion annuelle du GDR-CNRS POM3, Marseille, 2-3 Décembre 2002**
Etude de monocristaux photochromes actifs en optique non-linéaire du second ordre
M. Sliwa, J.A. Delaire, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu

1.6.7 Chapitres d'ouvrages : 2

- (2) O. Devos, S. Aloïse, **M. Sliwa**, R. Métivier, J.-P. Placial, C. Ruckebusch
Multivariate Curve Resolution of (Ultra)Fast Photoinduced Process Spectroscopy Data
Data Handling in Science and Technology, Volume 30, Resolving Spectral Mixtures, With Applications from Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy to Super-Resolution Imaging, Edited by C. Ruckebusch, Series Editors B. Walczak L. Buydens, Elsevier, Amsterdam, 2016, 353-379
- (1) C. Ruckebusch, O. Devos, S. Aloïse and **M. Sliwa**
Chemometrics of Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy Data
Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2015, 1-11

1.6.8 Communications co-auteur : 71

Oral : 36

- (36) **The great SCientific eXchange 2015. Minneapolis (MN), USA, 18 – 23 September 2016.**
Analysis of single-Molecule Fluorescence 2D+t Live-Cell Images.
C. Ruckebusch, S. Hugelier, M. Sliwa, P. Dedecker, P. Eilers, J. De Rooi
- (35) **Quantitative BioImaging 2016. Delft, The Netherlands, 13 – 15 January 2016.**
Sparse deconvolution of high-density super-resolution images.
S. Hugelier, R. Bernex, O. Devos, M. Sliwa, J. De Rooi, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch
- (34) **Spring meeting of the Chemcial Society Japan Meeting, April 2016 (best student presentation award)**
The competition of intramolecular charge transfer on fluorescent photochromic terarylene
R. Kanazawa, T. Nakashima, D. Jacquemin, S. Delbaere, M. Sliwa, T. Kawai
- (33) **An algorithm for sparse deconvolution of high-density super-resolution images.** S. Hugelier, J. de Rooi, R. Bernex, O. Devos, M. Sliwa, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch. Dutch Biophysics Meeting 2015. Veldhoven, The Netherlands, 28 – 29 September 2015.
- (32) **Pacificchem - Design of Innovative Photochromic Applications, Honolulu (Hawaii), 2015**
Photochromic and fluorescent properties in push-pull terarylene systems
R. Kanazawa, T. Nakashima, M. Sliwa, S. Delbaere, T. Kawai
- (31) **Invited-Artic Analysis, Ilulissat, 2014**
Invited Single molecule fluorescence imaging: data & analysis
C. Ruckebusch, M. Sliwa
- (30) **13th Chemometrics in Analytical Chemistry, Richmond (Virginie), 2014**
Strategies for single-molecule fluorescence imaging data analysis
C. Ruckebusch, R. Bernex, M. Sliwa, F. Allegrini, J. de Rooi, P.H.C. Eilers
- (29) **Invited 248th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, 2014**
Firefly bioluminescence: a spectroscopic perspective?
P. Naumoy, K.M. Solntsev, S. Laptanok, M. Rebarz, B. Marko-Kukovec, O.V. Maltsev, C. Ruckebusch, M. Sliwa, L. Hintermann
- (28) **VIII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum, Bevagna, 2013**
Partially constrained MCR-ALS to cope with deviations from data bilinearity
C. Ruckebusch, B. Debus, M. Sliwa
- (27) **Invited - Division of Frontier Materials Science, Toyonaka, 2013**
Quantum chemical investigation of structural and spectroscopic properties of photochromic molecules
M. Orìo, M. Sliwa, S. Delbaere, J. Berthet, S. Atano, J. Abe

- (26) **Invited - Japan - France Bilateral Symposium on Photoresponsive Materials 2013, Kanagawa, 2013**
Insights into the recombination of radical pair in hexaarylbiimidazoles
M. Orío, M. Sliwa, S. Delbaere, J. Berthet, S. Atano, J. Abe
- (25) **XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, 2012**
Photoinduced charge separation in copper(I) diimine-naphthalene diimide dyads
M. Sandroni, M. Rebarz, Y. Pellegrin, E. Blart, O. Poizat, M. Sliwa, F. Odobel
- (24) **19th International Conference on the Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, 2012**
Development of new heteroleptic diimine copper(I) complexes for photoinduced charge separation and dye-sensitized solar cells
F. Odobel, M. Sandroni, M. Rebarz, Y. Pellegrin, E. Blart, H. Akdas-Kilig, M. Sliwa, C. Daniel, H. Le Bozec, O. Poizat
- (23) **7th Phenics International Network Symposium, Nantes, 2012**
Insights in the mechanism of Hexaarylbiimidazoles by coupling NMR and in situ irradiation
S. Delbaere, M. Sliwa, H. Sayaka, J. Abe
- (22) **Workshop del Gruppo Divisionale di Chemiometria della Societa Chimica Italiana, Pavia, 2012**
Spectroscopic techniques and chemometrics for characterization of photochromic nanoparticles
B. Debus, R. Vitale, F. Marini, C. Ruckebusch, M. Sliwa, A. De Juan
- (21) **13th Chemometrics in Analytical Chemistry, Budapest, 2012**
How to deal with non-bilinear high-rank features in the resolution of femtosecond time-resolved spectroscopy data
C. Ruckebusch, B. Debus, N. Mouton, O. Devos, M. Sliwa, A. De Juan
- (20) **Invited - 2nd international Chemoemtrics Meeting, Marrakech, 2012**
A powerful baseline correction method for two-way spectroscopy data
O. Devos, J. De Rooi, M. Sliwa, C. Ruckebusch, P.H.C. Eilers
- (19) **Invited - 8th Winter Symposium on Chemometrics, Dakrino, 2012**
Chemometrics for the resolution of time-resolved spectra in photochemistry
C. Ruckebusch, O. Devos, M. Sliwa
- (18) **XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, 2012**
Ultrafast spectroscopy of Oxyluciferin and its synthetic derivatives: the origin of the bioluminescence of fireflies
M. Rebarz, C. Ruckebusch, A. Ghose, P. Didier, O. Maltsev, L. Hintermann, P. Naumov, M. Sliwa
- (17) **Invited - Post-Faraday meeting on Artificial Photosynthesis, Edinburgh, 2011**
Development of heteroleptic copper(I) complexes for solar energy conversion
F. Odobel, M. Sandroni, Y. Pellegrin, E. Blart, H. Akdas-Kilig, H. Le Bozec, M. Sliwa, O. Poizat
- (16) **Invited - COST Action D35, Cagliari, 2011**
New classes of new heteroleptic copper(I) complexes for solar energy conversion
F. Odobel, M. Sandroni, Y. Pellegrin, E. Blart, H. Akdas-Kilig, H. Le Bozec, M. Sliwa, O. Poizat
- (15) **Invited - 5th International Chemometrics Research Meeting, Nijmegen, 2011**
Chemometrics in femtosecond transient absorption spectroscopy
C. Ruckebusch, O. Devos, B. Debus, N. Mouton, M. Sliwa
- (14) **12èmes Journées Francophone des Jeunes Physico-Chimistes, Saint Nectaire, 2011**
Spectroscopie ultra-rapide de nouvelles molécules organiques photochromes à base d'Hexaarylbiimidazole
B. Debus, S. Hatano, Y. Ishibashi, T. Katayama, J. Abe, H. Miyasaka, R. Metivier, K. Nakatani, C. Ruckebusch, M. Sliwa
- (13) **Invited - 11th Belgian Chemometrics Symposium, Bruxelles, 2011**
Tailoring MCR for femtosecond spectroscopy data analysis
C. Ruckebusch, M. Sliwa
- (12) **12th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Billund, 2011**
Analysis of ultrafast spectroscopy data: a chemometric perspective
C. Ruckebusch, N. Mouton, B. Debus, O. Devos, M. Sliwa, A. De Juan, H. Miyasaka, J. Abe
- (11) **3rd PICS Meeting, Barcelone, 2011**
Issues dealing with non-linear signal contributions in femtosecond transient absorption spectroscopy. Ways to handle them
C. Ruckebusch, M. Sliwa, O. Devos, B. Debus

- (10) **Journée de printemps du Groupe Français de Photophysique et Photosciences (GFP2P), Clermont-Ferrand, 2011**
Réinvestigation de la photodynamique ultra-rapide du salicylidene aniline
N. Mouton, C. Ruckebusch, O. Poizat, M. Sliwa
- (9) **XIVth Polish Conference, Kinetics and Mechanism of Reaction in Solution, Poznan, 2010**
Photochemistry of acyl azides. An ultrafast time-resolved UV-Vis and IR spectroscopic and computational study
J. Kubicki, G. Burdzinski, N. Gritsan, M. Sliwa, M. S. Platz
- (8) **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, 2010**
Approche chimométrique du traitement de la fonction de réponse instrumentale en spectroscopie transitoire d'absorption femtoseconde
N. Mouton, M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (7) **VII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum, Grenade, 2010**
Chemometrics to investigate and resolve spectrokinetic data of ultrafast photoinduced processes
C. Ruckebusch, N. Mouton, B. Debus, M. Sliwa, A. De Juan
- (6) **12th Chemometrics in Analytical Chemistry, Anvers, 2010**
A mixed hard- and soft-multivariate curve resolution method dedicated to the analysis of femtosecond spectrokinetic data
N. Mouton, A. de Juan, M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (5) **10èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Ambleuse, 2009**
Etude du photochromisme induit par transfert de proton intramoléculaire : correction des distorsions induites par la réponse instrumentale en spectroscopie d'absorption transitoire sub-picoseconde
N. Mouton, M. Sliwa, G. Buntinx, C. Ruckebusch
- (4) **Journées de Printemps du Groupe Français de Photochimie, Nancy, 2009**
Photophysics of pyridinium betaine and its derivatives based on stationary and ultrafast absorption spectroscopies
Z. Pawlowska, O. Poizat, S. Aloïse, M. Sliwa, G. Buntinx, J. Abe
- (3) **10th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Loen, 2009**
Multivariate curve resolution to investigate ultrafast molecular processes by femtosecond transient absorption spectroscopy
C. Ruckebusch, N. Mouton, M. Sliwa, L. Blanchet, A. De Juan, G. Buntinx
- (2) **11th Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, Montpellier, 2008**
Chemometrics of ultrafast time-resolved spectra
C. Ruckebusch, S. Aloïse, M. Sliwa, G. Buntinx, J.P. Huvenne
- (1) **New Horizons of Photochromism -From Design of molecules to Application-, Arras, 2008**
Investigation of 1,2-dicyano[2,n]metacyclophan-1-enes photochromism by time resolved absorption spectroscopy
S. Aloïse, M. Sliwa, Z. Pawlowska, J. Réhault, G. Buntinx, O. Poizat, M. Takeshita

Poster : 35

- (34) **Journée de la recherche. Lille, France, 30 March 2016.**
Processing and Analysing Nanoscopy Imaging Data.
S. Hugelier, J. de Rooi, R. Bernex, O. Devos, M. Sliwa, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch.
- (33) **Quantitative BioImaging 2016. Delft, The Netherlands, 13 – 15 January 2016.**
SPIDER: sparse deconvolution of high-density super-resolution images.
S. Hugelier, J. de Rooi, R. Bernex, O. Devos, M. Sliwa, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch.
- (32) **The great SCientific eXchange 2015. Providence (RI), USA, 27 September – 02 October 2015.**
Sparse deconvolution of high-density super-resolution images.
S. Hugelier, R. Bernex, O. Devos, M. Sliwa, J. De Rooi, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch.
- (31) **Single Molecule Localization Microscopy Symposium. Bordeaux, France, 26 – 28 August 2015.**
SPIDER: An algorithm for sparse deconvolution of high-density super-resolution images.
S. Hugelier, J. de Rooi, R. Bernex, O. Devos, M. Sliwa, P. Dedecker, P. Eilers, C. Ruckebusch.
- (30) **10th Symposium on Photochromism & Phenics International Network Symposium, Cargèse, 2015**
Fluorescence switching in charge-transfer terarylene photochromes
R. Kanazawa, T. Nakashima, M. Sliwa, S. Delbaere, T. Kawai

- (29) **20th International Workshop on Single Molecule Spectroscopy and Ultra Sensitive Analysis in the Life, Berlin, 2014**
Signal dissimilarity for functional superresolution. Can it be useful?
R. Bernex, F. Allegrini, M. Sliwa, P. Dedecker, C. Ruckebusch
- (28) **20th International Workshop on Single Molecule Spectroscopy and Ultra Sensitive Analysis in the Life, Berlin, 2014**
Sparse image deconvolution and reconstruction (SPIDER) for single-molecule super-resolution
J. De Rooi, C. Ruckebusch, M. Sliwa, P.H.C Eilers
- (27) **13th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Stockholm, 2013**
Fluorescence imaging single-molecule localization based on dissimilarity maps
F. Allegrini, M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (26) **VIII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum, Bevagna, 2013**
Temptative deconvolution of scattering and absorption spectroscopic contributions using MCR-ALS
B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch, R. Vitale
- (25) **ISOP - International Symposium on Photochromism, Berlin, 2013**
Quantum chemical investigation of structural and spectroscopic properties of photochromic molecules
M. Orio, S. Delbaere, J. Berthet, M. Sliwa, J. Abe
- (24) **13th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Stockholm, 2013**
Handling deviations from data bilinearity in MCR-ALS
C. Ruckebusch, B. Debus, M. Sliwa
- (23) **7th Asian Photochemistry Conference, Osaka, 2012**
Advanced EPR studies of a hexaarylbiimidazolyl derivatives
M. Orio, M. Sliwa, J. Abe, H. Vezin
- (22) **Chemometrics in Time-Resolved and Imaging Spectroscopy Symposium, Villeneuve d'Ascq, 2012**
Multiset approach for the investigation of competitive pathways by multivariate analysis: characterization of the photochromism of salicylidene aniline
N. Mouton, O. Devos, M. Sliwa, C. Ruckebusch, A. De Juan
- (21) **Chimiométrie 2012, Villeneuve d'Ascq, 2012**
Baseline correction of two-way data exemplified in ultrafast spectroscopy
O. Devos, M. Sliwa, C. Ruckebusch, J. De Rooi, P.H.C Eilers
- (20) **Chimiométrie 2012, Villeneuve d'Ascq, 2012**
MCR-ALS of non bilinear time-resolved spectroscopy data
B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (19) **28ème Réunion Annuelle du Groupe Français des Zéolithes, Mittelwihr, 2012**
Solvatochromisme et photochromisme dans les zéolithes
M. Hureau, J. Gaillard, A. Moissette, M. Sliwa
- (18) **XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, 2012**
Photochemistry of 1,2,3-thiadiazoles studied with ultrafast IR and UV-vis spectroscopies - direct observation of thiirene and thioketene formation
G. Burdzinski, M. Sliwa, Y. Zhang, S. Delbaere
- (17) **7th Phenics International Network Symposium, Nantes, 2012**
A computational study to rationalize photochromic properties of metal complexes with a biphotochrome ligand based on diarylethene and hydroxylphenyl benzothiazole
J. Guerin, A. Léaustic, R. Guillot, P. Yu, M. Sliwa, M. Orio
- (16) **Ecole thématique FEMTO-2012, St Valery-sur-Somme, 2012**
Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: strategies to help to elucidate the fast HABI photochromic reaction
B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch, Y. Ishibashi, T. Katayama, H. Miyasaka, J. Abe
- (15) **XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, 2012**
Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast Hexaarylbiimidazole nanoparticles: radical interaction as a sensitive probe of structural change?
B. Debus, S. Hatano, R. Vitale, C. Ruckebusch, R. Metivier, K. Nakatani, J. Rehault, J. Helbing, H. Miyasaka, J. Abe, M. Sliwa

- (14) **19th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, Strasbourg, 2011**
Heteroleptic copper(I) complexes: a possible alternative to ruthenium?
M. Sandroni, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Sliwa, O. Poizat, H. Akdas-Kilig, H. Le Bozec, C. Daniel, F. Odobel
- (13) **XXIIIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara, 2010**
Development of new heteroleptic copper(I) complexes for solar energy conversion
M. Sandroni, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Sliwa, O. Poizat, F. Odobel
- (12) **ISOP- International Symposium On Photochromism, Yokohama, 2010**
Bridged photochromic diarylethenes investigated by ultrafast absorption spectroscopy: evidences for two distinct photocyclization pathways
S. Aloïse, Z. Pawlowska, M. Sliwa, J. Réhault, G. Buntinx, O. Poizat, A. Perrier, F. Maurel, M. Takeshita
- (11) **Journées de l'Ecole Doctorale 3MPL, Nantes, 2010**
Development of new heteroleptic copper(I) complexes for solar energy conversion
M. Sandroni, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Sliwa, O. Poizat, F. Odobel
- (10) **Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism–Innovations in Photochromism, Yokohama, 2010**
Ultrafast photodissociation dynamics of the HABI derivative in femtosecond - picoseconds time region
T. Katayama, Y. Ishibashi, M. Sliwa, C. Ruckebusch, B. Debus, H. Miyasaka, J. Abe
- (9) **12th Chemometrics in Analytical Chemistry, Anvers, 2010**
Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: strategies to help elucidate the photoinduced reactions of innovative compounds
C. Ruckebusch, N. Mouton, Z. Pawlowska, S. Aloïse, O. Devos, M. Sliwa
- (8) **12th Chemometrics in Analytical Chemistry, Anvers, 2010**
How to deal with femtosecond artifacts in time-resolved spectroscopy?
O. Devos, N. Mouton, M. Sliwa, C. Ruckebusch
- (7) **Chimiométrie 2010, Paris, 2010**
Comprehensive chemometrics of ultrafast time-resolved spectroscopy data
C. Ruckebusch, N. Mouton, M. Sliwa, O. Devos
- (6) **Journées des Phénomènes Ultrarapides, Bordeaux, 2009**
Femtosecond transient absorption of pyridinium betaine and its derivatives
Z. Pawlowska, O. Poizat, S. Aloïse, M. Sliwa, G. Buntinx, J. Abe
- (5) **International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, Shanghai, 2009**
Intramolecular charge transfer of pyridinium betaine derivatives based on stationary and ultrafast absorption spectroscopy
S. Aloïse, Z. Pawlowska, O. Poizat, M. Sliwa, G. Buntinx, J. Abe
- (4) **XXIVth International Conference on Photochemistry, Toledo, 2009**
Intramolecular charge transfer of pyridinium betaine derivatives based on stationary and ultrafast absorption spectroscopy
S. Aloïse, Z. Pawlowska, O. Poizat, M. Sliwa, G. Buntinx, J. Abe
- (3) **New Horizons of Photochromism -From Design of molecules to Application-, Arras, 2008**
Photophysics of pyridinium betaine and its derivatives based on stationary absorption and fluorescence spectroscopy and transient absorption spectroscopy
Z. Pawlowska, O. Poizat, S. Aloïse, M. Sliwa, G. Buntinx, J. Abe
- (2) **33rd FACSS, Reno, 2008**
Chemometrics to handle and resolve time-resolved spectroscopic data
C. Ruckebusch, J.P. Huvenne, S. Aloïse, M. Sliwa
- (1) **Journées d'Automne du Groupe Français de Photochimie, Palaiseau, 2008**
Photophysics of pyridinium betaine and its derivatives based on stationary absorption and fluorescence spectroscopy and transient absorption spectroscopy
Z. Pawlowska, O. Poizat, S. Aloïse, M. Sliwa, G. Buntinx, J. Abe

2. Travaux de recherche

2.1] Travaux de recherche / Thèse: 2002 - 2005

« *Spectroscopie transitoire et photo-commutation des propriétés optiques non-linéaires de second ordre de cristaux photochromes d'anils* »

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires de l'École Normale Supérieure de Cachan (UMR 8531). Direction : Pr. K. Nakatani.

Introduction :

Cette thèse portait sur la photo-commutation des propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL) de second ordre de cristaux organiques dans la perspective de moduler l'indice de réfraction (Effet Pockels) ou la Génération de Second Harmonique (GSH) pour le traitement optique du signal et le stockage de l'information (la GSH permet d'obtenir une longueur d'onde divisée par deux 2ω par rapport à celle du signal source ω). L'originalité de cette thèse résidait dans le choix de systèmes moléculaires présentant à la fois des propriétés ONL et une réactivité photochimique à l'état cristallin. En effet, la bibliographie fait état de commutation de propriétés ONL en solution, en matrice polymère ou en film de Langmuir, mais très peu d'articles font référence à l'état cristallin.¹ Pour induire la modulation des propriétés ONL, l'usage du photon est considéré comme un « réactif de choix », car la commande à distance est possible et le temps de réponse souvent plus rapide. Pour obtenir un matériau efficace en ONL de second ordre, une structure non centrosymétrique est requise à l'échelle macroscopique. Cependant, dans la majorité des cas, les molécules non centrosymétriques cristallisent selon un agencement centrosymétrique. De la même façon, les propriétés photochromes d'une molécule en solution ou en matrice polymère sont rarement conservées en phase cristalline ou amorphe.² Ainsi l'élaboration d'un matériau moléculaire actif, à partir de précurseurs eux-mêmes actifs, n'est pas toujours réalisable.

Une première mise en évidence de la photo-modulation des propriétés GSH avait été montrée par le Pr. Keitaro Nakatani pour des cristaux non centrosymétriques et photochromes de salicylidène-4-bromo-aniline appartenant à la famille des anils.³ Dès lors, les travaux de thèse ont été axés sur la compréhension de l'origine de la commutation, sur l'étude de la photo-conversion et sur l'optimisation des propriétés à la fois ONL et photochrome. Les travaux de cette thèse s'inscrivaient dans cette démarche (Figure 3). Tout d'abord, je me suis attaché à la fabrication de matériaux moléculaires d'anils alliant à la fois des propriétés photochromes à l'état cristallin et des propriétés optimisées en ONL de second ordre. Puis j'ai étudié ces propriétés à l'échelle moléculaire et à celles du cristal à l'aide de données structurales. Une étude de la dynamique de la réaction photochrome en solution et à l'état solide a ensuite été entreprise. La réactivité des anils repose sur une réaction de tautomérie énol-cétone (transfert de proton à l'état excité et isomérisation cis-trans) qui peut être photo- ou thermo-induite.⁴ La réaction de retour thermique pour les anils photochromes est de quelques millisecondes en solution et de l'ordre de la minute à quelques jours à l'état cristallin. Ce

fut la première étude de ce type sur des anils à l'état cristallin. Pour terminer, j'ai mis en évidence la photo- et thermo-commutation de la GSH des anils à l'état solide. Grâce à la mise au point de dispositifs sous microscopes confocaux permettant d'étudier simultanément les propriétés de photocommutation de GSH et de photochromisme dans une large gamme de longueurs d'onde sur des monocristaux et des films polycristallins, j'ai pu corréler les variations de GSH aux changements structuraux.

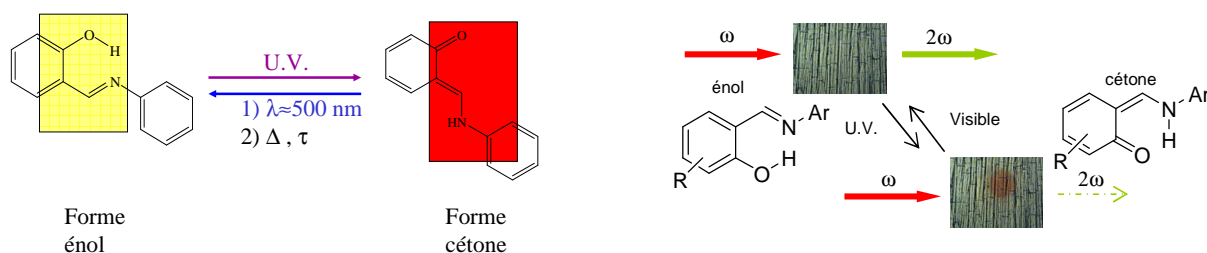


Figure. 3 : Mécanisme du photochromisme à l'état cristallin des anils entre la forme énol (jaune) et la forme cétone (orange, photo-produit). Schéma de principe de la photo-commutation de GSH.

Ce travail a été mené dans le cadre de plusieurs collaborations, au niveau national et international : collaboration avec la Dr. I. Malfant et le Dr. P. Lacroix du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse (séjour d'un mois, structure RX et calculs semi-empiriques des propriétés ONL à l'état cristallin), avec le Dr. P. Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique d'Orsay (synthèse organique et cristallogénèse, séjour de quinze jours), et avec le Pr. H. Masuhara du Laboratoire de Physiques Appliquées d'Osaka (séjour d'un an dans le cadre du Collège Doctoral Franco-Japonais, thèse en co-direction, études spectroscopiques femtosecondes à l'état cristallin).

Photo / thermo- commutation des propriétés ONL de second ordre

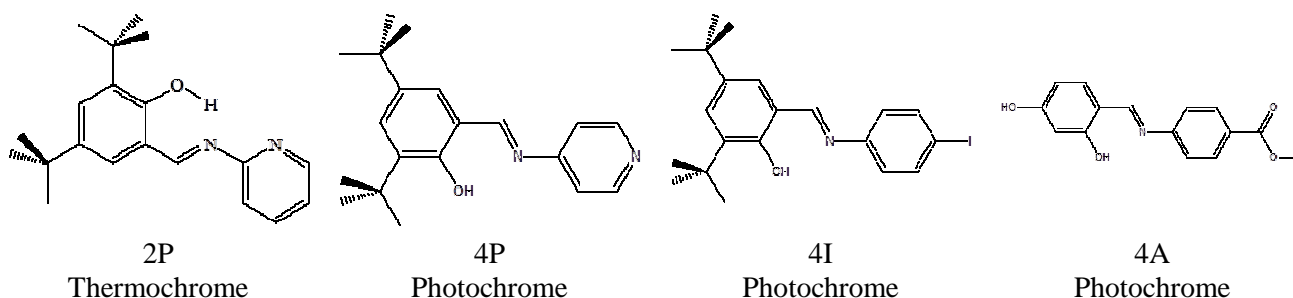


Figure. 4 : Anils photochromes et thermochromes actifs en GSH à l'état cristallin.

Dans un premier temps, la conception et la synthèse de nouveaux composés photochromes appartenant à la famille des anils ont été réalisées. L'ingénierie moléculaire s'est focalisée sur l'augmentation de l'hyperpolarisabilité (β) de premier ordre (groupe push-pull, 4A), l'augmentation de la stabilité thermique de la forme trans-cétone (groupes encombrants, 4P) et l'augmentation du signal en diffraction de rayons X (halogènes, 4I). Parmi les composés synthétisés, j'ai étudié trois anils photochromes et un thermochrome à l'état cristallin possédant des propriétés ONL de second

ordre. Ces trois composés ont été analysés pour comprendre les différents aspects de la commutation photo-induite de GSH (Figure 4). J'ai tout d'abord déterminé la structure des différents composés dans leur état fondamental (forme énol, figure 3). J'ai pu montrer que l'obtention de matériaux efficaces ne demandait pas nécessairement la synthèse de molécules très efficaces en ONL. Au contraire, des molécules peu performantes mais bien agencées peuvent donner des cristaux efficaces, avec dans notre cas une molécule de 4A (Figure 4) ayant une efficacité à l'état cristallin 11 fois plus importante que l'urée (composé de référence). Les calculs théoriques sur la base des structures réelles (DRX) et la comparaison avec l'expérience viennent en support pour expliciter les phénomènes qui entrent en jeu dans les propriétés ONL de second ordre. L'élaboration d'un montage sous microscope m'a permis d'étudier l'anisotropie de GSH pour des cristaux micrométriques dont la corrélation avec la structure DRX a été rendue possible grâce à des calculs théoriques (Figure 5) [MS 4 Citation 26, cf. 1.6.1].

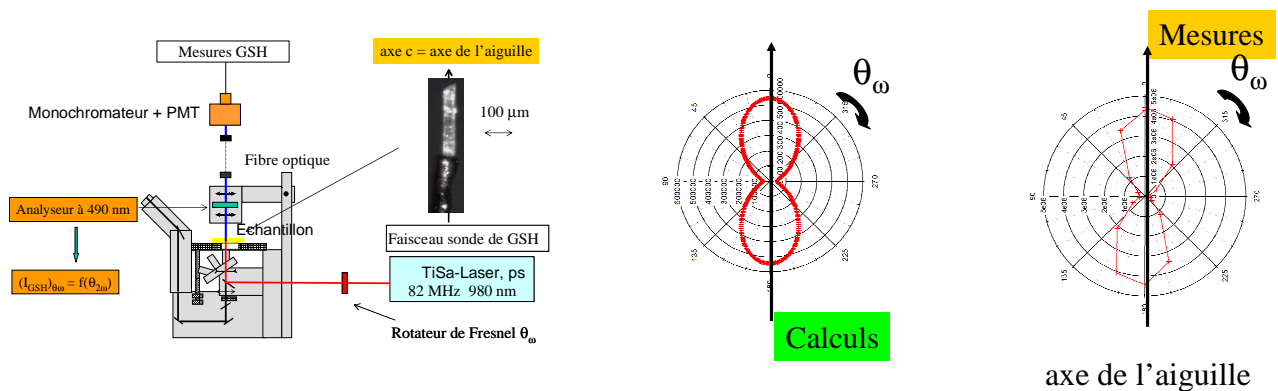


Figure 5 : Montage d'étude de la GSH (égale dans ce cas à 980/2, 490 nm) de monocristaux micrométriques et exemple de l'étude d'anisotropie de l'intensité de GSH d'un monocristal de 4P, comparaison entre l'expérience et les calculs.

La photocommutation de la GSH a été réalisée pour les trois composés (films polycristallins) 4P, 4I et 4A. Un faible changement a été observé pour 4A (10% hors résonance, 1200 nm) résultant de l'agencement compact des molécules dans le cristal. Une modulation de 50% pour 4I a été observée (1907 nm). La torsion élevée dans la géométrie des molécules de 4I et le grand volume libre autour des molécules facilitant la réaction en phase solide sont sûrement à l'origine de cette modulation. Néanmoins, la GSH de 4I est très faible et n'a été observée qu'en film polycristallin. Une modulation de 30% hors résonance a été montrée pour 4P (1907 nm). Un nouveau montage a été réalisé au Japon permettant d'observer en même temps le spectre d'absorption UV-visible et le spectre de GSH au cours de la photo-commutation en combinant le continuum généré d'un laser femtoseconde avec un microscope confocal. Grâce à ce nouveau montage nous avons pu montrer que l'efficacité de GSH peut être modulée en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Figure 6). [MS 4 Citation 26, cf. 1.6.1] Enfin les données DRX enregistrées au cours d'un cycle ont confirmé l'absence de perte de structure lors d'un cycle photochromique (énol-cétone-énol). Cette thèse a permis d'obtenir de nouveaux matériaux dont la GSH peut être photo-commutée

efficacement et de proposer une origine possible de la photo-modulation : le photoproduit induit un désordre dans la structure cristalline qui fait diminuer la GSH [MS 3 Citation 147, cf. 1.6.1].

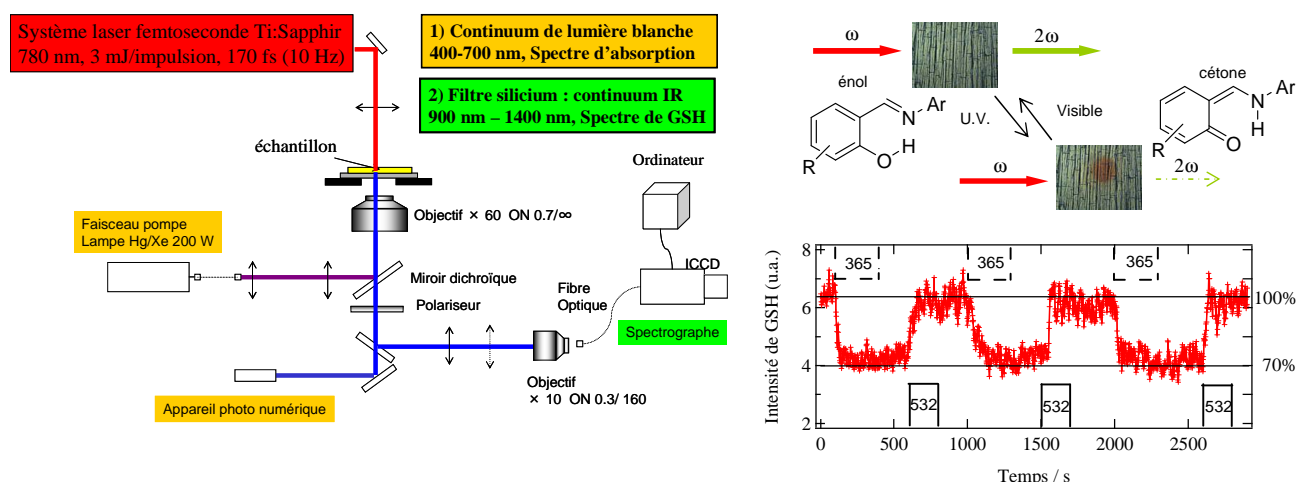


Figure 6 : Schéma du montage d'étude de la GSH en fonction de la longueur d'onde, de la photo-modulation de la GSH pour les anils et exemple de mesure de la GSH à 953 nm pendant différents cycles d'irradiation UV (énol→cétone) – visible (cétone→énol) pour un film polycristallin orienté de 4P.

En utilisant les propriétés de thermochromisme de 2P, la thermo-commutation de GSH de film polycristallin de 2P a été montrée avec un facteur 3,5 de son intensité entre 293 K et 150 K. L'interprétation de cette thermo-modulation s'explique par une quantité évaluée importante de cis-cétone (19%) à température ambiante qui disparaît à 150 K. Une étude théorique de la cis-cétone de 2P, construite à partir de structures DRX prise dans la littérature, nous a permis de calculer et confirmer les observations expérimentales : à savoir des propriétés ONL plus faibles pour la forme cis-cétone que pour l'énol [MS 17 Citation 28].

Investigation fondamentale de la réaction photochrome

L'aspect quantitatif de la réaction photochrome à l'état solide a pu être estimé par des études en spectroscopie IR. Un taux maximal de conversion de 16% a été déterminé pour le 4I. Le photoproduit des anils (forme cétone, orange) est généralement instable mais nous avons réussi à synthétiser un composé bi-stable à l'état cristallin, 4P (figure 4), son photo-produit étant stable pendant 460 jours, un record chez les anils. La partie la plus originale de cette thèse concerne l'étude en spectroscopie femtoseconde du composé 4P en phase solide (poudre polycristalline). Le retour thermique en solution ($\tau_{1/2} = 2.2$ ms) a été mesuré à l'aide d'un montage d'absorption transitoire nanoseconde (photolyse éclair, je m'étais formé au début de ma thèse avec le Pr. J. Delaire [MS 1 Citation 7]). Pour réaliser les études ultrarapides, je suis parti un an au Japon dans le laboratoire du Professeur H. Masuhara qui a développé une expérience unique de spectroscopie de réflexion diffuse sub-picoseconde.⁵ Le composé 4P a été comparé à son isomère 2P, thermochrome à l'état solide et photochrome en solution [MS 27 Citation 30]. Le mécanisme de formation du photo-produit a été élucidé pour la première fois en phase cristalline pour les anils dans le cas du

4P [MS 2 Citation 7] : un transfert de proton à l'état excité, inférieur à 1 ps (bande d'absorption positive entre 400 et 630 nm) et la formation d'une forme cis-cétone* dans un état excité vibrationnellement (état chaud), relaxation vibrationnelle et formation de la forme cis-cétone relaxée vibrationnellement en quelques picosecondes (déclin de la bande d'absorption entre 400 nm et 620 nm et apparition d'une bande négative d'émission stimulée entre 620 nm et 750 nm), relaxation en 30 ps vers l'état fondamental par émission de fluorescence et isomérisation cis-trans avec la formation d'un photo-produit intermédiaire précurseur de la trans cétone (déclin de l'émission stimulée et de la bande d'absorbance de la cis-cétone), et finalement formation de la forme trans-cétone en 250 ps (déplacement du maximum de la bande d'absorbance).

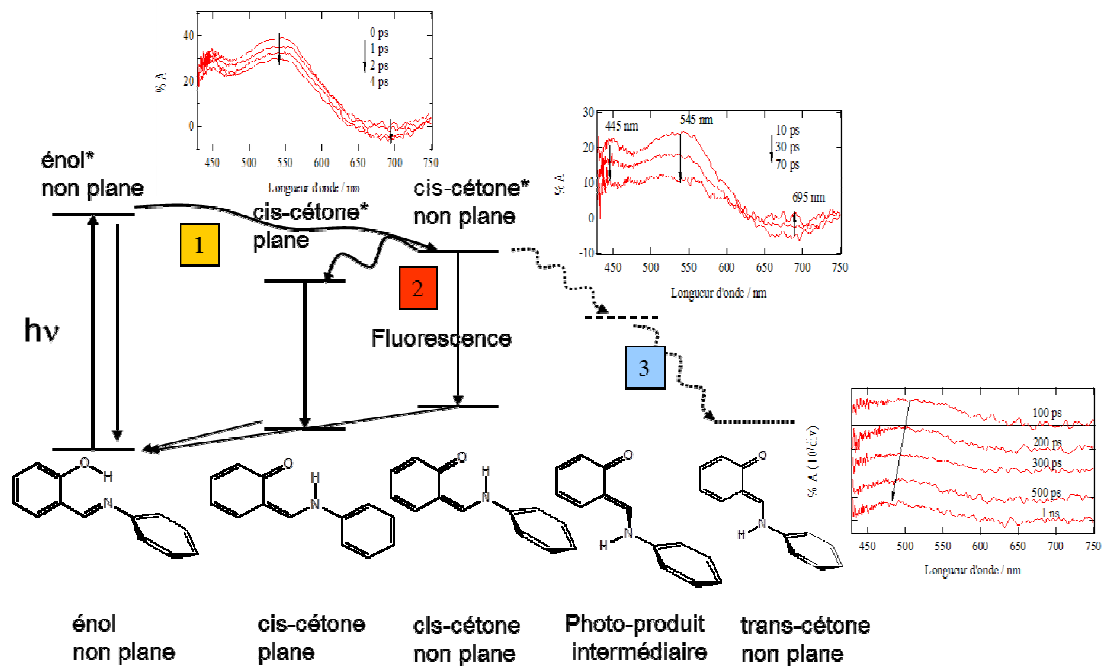


Figure 7 : Mécanisme du photochromisme de 4P à l'état cristallin et spectres de réflexion diffuse transitoire de poudre polycristalline de 4P entre 0 et 1 ns (les longueurs d'onde indiquées correspondent à l'espèce cis cétone excitée).

Bilan :

Ce travail de thèse a nécessité la mise en œuvre des matériaux, la détermination des mécanismes et la réalisation pratique de la commutation de GSH. Il a été mené dans le cadre de plusieurs collaborations, au niveau national et international, qui se sont révélées fructueuses et se sont poursuivies avec la thèse de A. Spangenberg (2006-2009) portant sur une caractérisation plus complète de la photo-réaction à l'état cristallin (rendements quantiques, taux de conversion) et l'extension des propriétés de photo-commutation de GSH à l'échelle de cristaux nanométriques [MS 8 Citation 11, MS 9 Citation 3].

2.2] Travaux de recherche / Post-Doctorat: 2005 – 2007

« Spectroscopie de fluorescence de molécules et nanoparticules uniques »

Laboratoire de Spectroscopie et Photochimie, Molecular Imaging and Photonics Division, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique. Direction : Pr. J. Hofkens

Introduction

La fluorescence, de par sa sensibilité, est un outil idéal pour sonder/imager spécifiquement et sélectivement les composés biologiques et les matériaux. La microscopie de fluorescence a eu un rôle prépondérant dans les domaines des sciences de la vie et des nanomatériaux. Il est désormais possible d'observer au niveau nanométrique la fluorescence d'un marqueur unique, sa position, son spectre et son temps de vie.⁶ Cela s'explique par de nombreux développements technologiques (caméra, optiques, microscopes...).⁷ La microscopie de fluorescence de molécules individuelles s'est rapidement imposée et répandue très largement en imagerie biologique⁸ et pour l'étude mécanistique et la compréhension fonctionnelle de nouveaux matériaux tels que des catalyseurs,⁹ des sondes supramoléculaires ou des polymères.¹⁰ C'est dans ce contexte que je suis parti en Décembre 2005 pour un stage post-doctoral à la Katholieke Universiteit Leuven pour travailler sous la responsabilité du Pr. J. Hofkens sur la spectroscopie de fluorescence de molécules uniques.

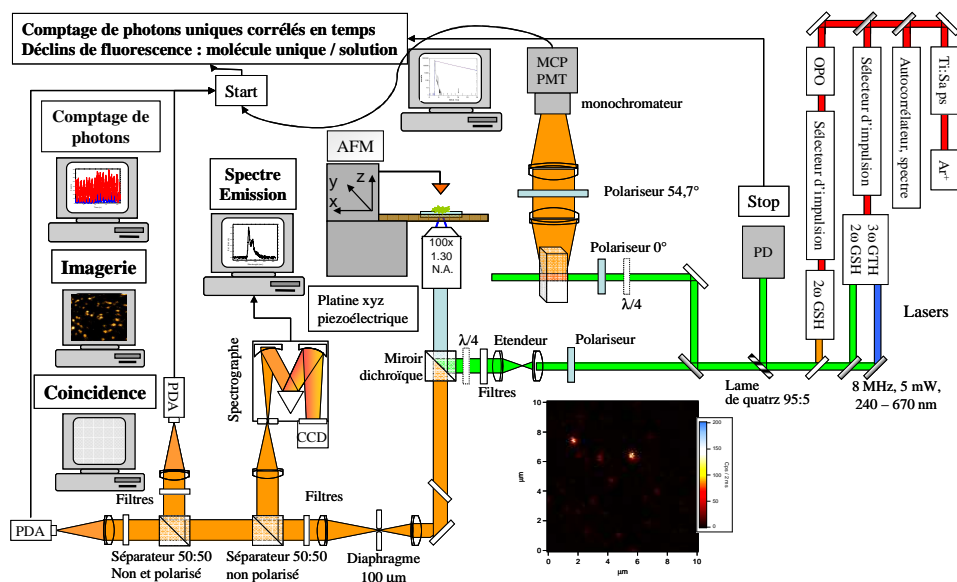


Figure 8 : Montage permettant le comptage de photons et la mesure des déclins de fluorescence en solution concentrée et de molécules uniques (l'image représente un balayage de $10 \times 10 \mu\text{m}$ d'un film de PMMA contenant des dendrimères de pérylène diimide, voir ci-dessous).

Lors de mon arrivée au laboratoire, un post doctorant, responsable d'une plateforme de mesure de spectroscopie de fluorescence de molécules uniques (Figure 8) et en solution (méthode de comptage de photons uniques), devait partir et j'ai accepté de le remplacer sachant mon goût

pour les expériences combinant lasers et microscopie. J'ai suivi une formation pendant les premiers mois (Spectra Physics, alignement des montages déjà présents avec l'ancien responsable). J'ai géré la planification des expériences et réalisé les alignements / réglages pour les différents expérimentateurs tout en leur donnant des explications et des conseils sur les expériences à effectuer et sur l'interprétation des résultats. J'ai aussi participé au développement d'une nouvelle expérience permettant de réaliser des mesures en champ large / confocale / AFM, et développé des cellules pour permettre la mesure de composés biologiques (solution tampon et contrôle de la température de l'échantillon) et d'évaluer l'influence du champ électrique.

Résultats

Au niveau scientifique, j'ai participé et réalisé des mesures relatives à trois domaines de recherche : le clignotement de fluorescence de composés organiques [MS 10 Citation 70], l'étude du changement de structure de brins d'ADN en fonction du pH [MS 7 Citation 7], les dendrimères organiques en tant que sources de photons uniques [MS 5 Citation 67, MS 11 Citation 16].

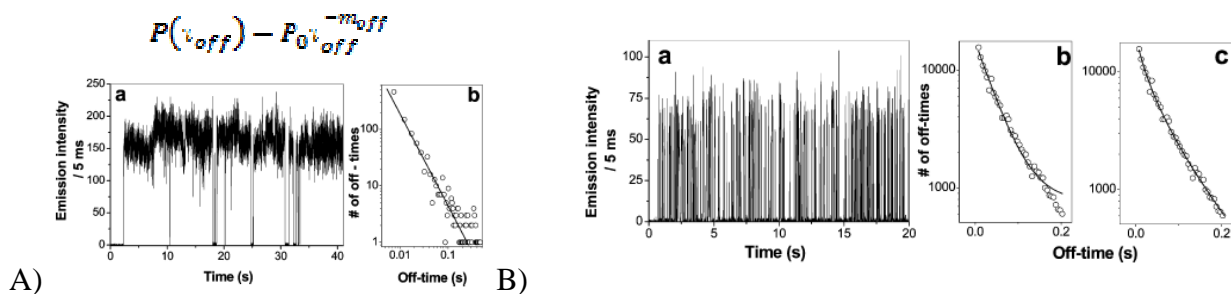


Figure 9 : A) Intensité de fluorescence en fonction du temps pour une molécule individuelle d'ATTO647N dispersé dans une matrice de Zeonex et distribution des temps off pour 85 molécules et l'ajustement avec une loi de puissance. B) Intensité de fluorescence en fonction du temps pour une molécule individuelle d'ATTO647N dispersé dans une matrice de PVA et distribution des temps off pour 48 molécules et l'ajustement avec une monoexponentielle (b) et exponentielle étirée (c).

Le photo-clignotement (échelle millisecondes) entre un état « on » et état « off » d'une molécule fluorescente est une propriété intrinsèque des mesures de fluorescence de molécules uniques.¹¹ Le photo-clignotement est généralement considéré comme un inconvénient en spectroscopie de molécules uniques car celui-ci interfère avec le phénomène à imager (ce clignotement peut être maintenant utilisé pour réaliser des images de fluorescence super-résolues en microscopie optique stochastique STORM)¹². Différentes études ont montré que l'origine de ce photo-clignotement peut être assignée à une dynamique de l'état triplet,¹³ au changement de conformation,¹⁴ ré-orientation moléculaire,¹⁵ au transfert d'électron intramoléculaire¹⁶... mais aussi à un transfert d'électron intermoléculaire entre la molécule excitée (formation d'un radical anion) et des pièges provenant de l'environnement qui l'entoure.¹⁷ Des études suggéraient que la loi de distribution des temps durant lesquels les molécules restent dans l'état « off » suit un comportement en loi de puissance et que cette propriété est une caractéristique universelle pour les émetteurs

uniques.¹⁸ Nous avons montré lors d'une étude du photo-clignotement de molécules d'ATTO647N dispersée dans différentes matrices polymères (Zeonex (polynorbornène) and PVA (polyvinyle alcool)), PVK (polyvinyle carbazole)) que le comportement en loi de puissance dépend de la matrice polymère et qu'il est possible de trouver également un comportement de type exponentiel. Dans le cas du Zeonex, une loi de puissance classique a été trouvée avec un exposant égal à 1.5, caractéristique d'un transfert de charge par effet tunnel¹⁹ entre la matrice polymère et l'émetteur (Figure 9A). Le PVK est un polymère électro-conducteur de trous utilisé au sein des OLED et dans ce cas deux types de clignotement ont été observés : un premier rapide (ms) avec un exposant égal à 1.6 (similaire au Zeonex,) et un autre plus lent (s) avec un exposant égal à 1.9. La diffusion des trous avant recombinaison au sein du PVK génère ces clignotements lents. Enfin, dans le cas du PVA, la distribution des temps « off » est ajustée avec une fonction mono-exponentielle (temps caractéristique de quelques dizaines de millisecondes) ou exponentielle étirée. Le transfert d'électron est de type courte distance (par rapport à celui par effet tunnel plus long) grâce aux molécules d'eau qui servent d'interface. Ceci a été confirmé par un photoclignotement suivant une loi exponentielle (temps caractéristique pour les temps « off » de 35 ms) pour des molécules immobilisées en présence d'une solution d'eau et de méthylviologène (formation de radical cation). Cette étude sert de référence pour les études de photo-clignotement en molécules uniques [MS 10 Citation 70] sachant que le contrôle du clignotement permet de réaliser des images en microscopie champ large super-résolue.

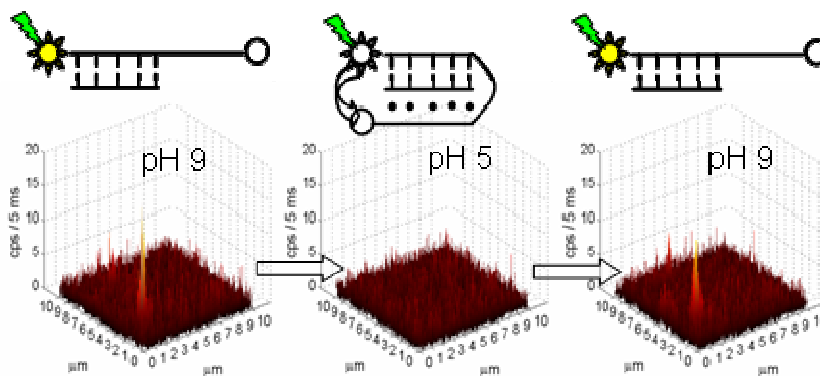


Figure 10 : Visualisation par microscopie d'une molécule unique d'oligonucléotides sensibles au pH lors du changement de pH.

L'étude de constructions à bases d'oligonucléotides est très intéressante car ces dernières permettent de contrôler précisément les distances et par conséquent les interactions inter et intramoléculaires à l'échelle nanométrique.²⁰ Il existe maintenant des échantillons de référence pour la microscopie de fluorescence super-résolue à base d'ADN.²¹ J'ai réalisé et participé à l'étude de constructions d'oligonucléotides qui changent de structures en fonction du pH (passage d'une structure duplex en triplex).²² En attachant des marqueurs fluorescents en bout de chaîne, le repliement du brin le plus long après protonation peut être suivi par fluorescence. La fluorescence de la Rhodamine Green (RhG) à pH 5 est éteinte par la présence à proximité d'un quencher collisionnel, l'acide Diméthylaminophénylazobenzoïque (DABCYL) (Figure 10).²³ A l'inverse d'un

quenching par FRET, celui-ci a lieu seulement à courte distance avec une interaction directe des fonctions d'onde électronique du fluorophore et du quencher. L'avantage d'utiliser le DABCYL réside dans le fait qu'il ne soit pas fluorescent ce qui permet de ne pas augmenter le signal de fond pour les mesures en microscopie de fluorescence de molécules uniques. Les expériences d'ensemble ont montré que l'extinction n'est jamais totale en solution et qu'elle dépend en fait de la concentration car les brins d'ADN ont tendance à s'associer et à empêcher le repliement à pH 5. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une étude en molécules uniques. Une solution (10 μ L) picomolaire de la construction est déposée sur une lamelle de microscope et l'utilisation d'une cellule spécifique nous permet d'ajouter ensuite une solution tampon Tris (1 mL). L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions de soude et d'acide chlorhydrique à 0.1 M. L'étude à l'échelle de la molécule unique montre une commutation totale et réversible de la fluorescence lors d'un cycle (pH 9 \rightarrow pH 5 \rightarrow pH 9) [MS 7 Citation 7].

Comprendre les transferts d'énergie et de charges au sein de molécules organiques et d'assemblages supramoléculaires est primordial car cela permet d'envisager leur contrôle par ingénierie moléculaire pour obtenir de nouveaux matériaux pour la photonique. Après une familiarisation avec les différentes techniques de spectroscopie de molécules uniques et avec l'interprétation des observations (stochasticité, clignotement,...), ma recherche a porté sur l'utilisation de molécules organiques fluorescentes en tant que sources de photons (SP) uniques. Une SP uniques fournit exactement un photon pour chaque impulsion lumineuse à un temps précis. Ainsi les SP uniques ont depuis quelques années attiré l'attention sur leur intérêt pour la cryptographie ou les ordinateurs quantiques. La plupart des SP uniques courantes ne fonctionnent qu'à très basse température. L'utilisation de molécules organiques à température ambiante est une solution beaucoup plus pratique mais généralement leur temps de vie est très court (photo-stabilité de quelques secondes) et la probabilité d'absorption et d'émission est très faible. L'utilisation de dendrimères de fluorophores permet d'augmenter la section efficace tout en contrôlant les transferts d'énergie. Avant mon arrivée en post-doctorat, le Pr. J. Hofkens avait montré que des dendrimères bi ou tétra-chromophoriques à base de pérylène monoimide (PMI) émettent un seul photon par impulsion laser même si plusieurs chromophores sont excités. Un transfert d'énergie dipole-dipole (FRET, S_1 - S_1 annihilation singulet-singulet) efficace entre deux PMI excités permet de conserver l'émission d'un seul photon (Figure 11a, 11d) tout en augmentant la quantité de photons collectés car la section efficace d'absorption est 4 fois plus grande pour un dendrimère tétra-chromophoriques que pour un seul PMI.²⁴ Néanmoins, les molécules de pérylène monoimide ont une stabilité réduite (quelques minutes) et ne sont plus efficaces dans le cas de systèmes sans oxygène. Sous atmosphère inerte, le clignotement des molécules induit des périodes de temps « off » pouvant aller jusqu'à quelques secondes. Ce problème est important pour des applications futures sachant que les composés finaux pour la photonique sont souvent mis en forme sous atmosphère inerte. L'utilisation d'un laser pulsé et d'un montage basé sur l'utilisation de 2 détecteurs (Hanbury Brown)²⁵, dont l'un possède un retard supérieur au temps mort de détection entre deux photons, permet la détection de tous les photons et la détermination du nombre de

chromophores. J'ai réalisé ce montage et les programmes permettant l'analyse des mesures. J'ai caractérisé des dendrimères tétra-chromophoriques à base de pérylène diimide (Figure 11a). Les mesures de la polarisation d'émission montrent que l'émetteur au sein d'un dendrimère est différent en fonction du temps (Figure 11b) et donc l'existence d'une migration de l'énergie par transfert d'énergie (FRET entre 2 PDI, $R_0=4.5$ nm). Les mesures en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde pour deux puissances nous permettent de mettre en évidence l'annihilation S_1-S_1 . En effet lorsque 2 PDI peuvent être excités par une même impulsion un déclin additionnel de 100 ps de l'état S_1 est observé. Enfin les mesures de coïncidence ont montré que ces composés se comportent comme des sources de photons uniques efficaces et le clignotement est supprimé sous atmosphère inerte (Figure 11c). [MS 11 Citation 16, MS 5 Citation 67].

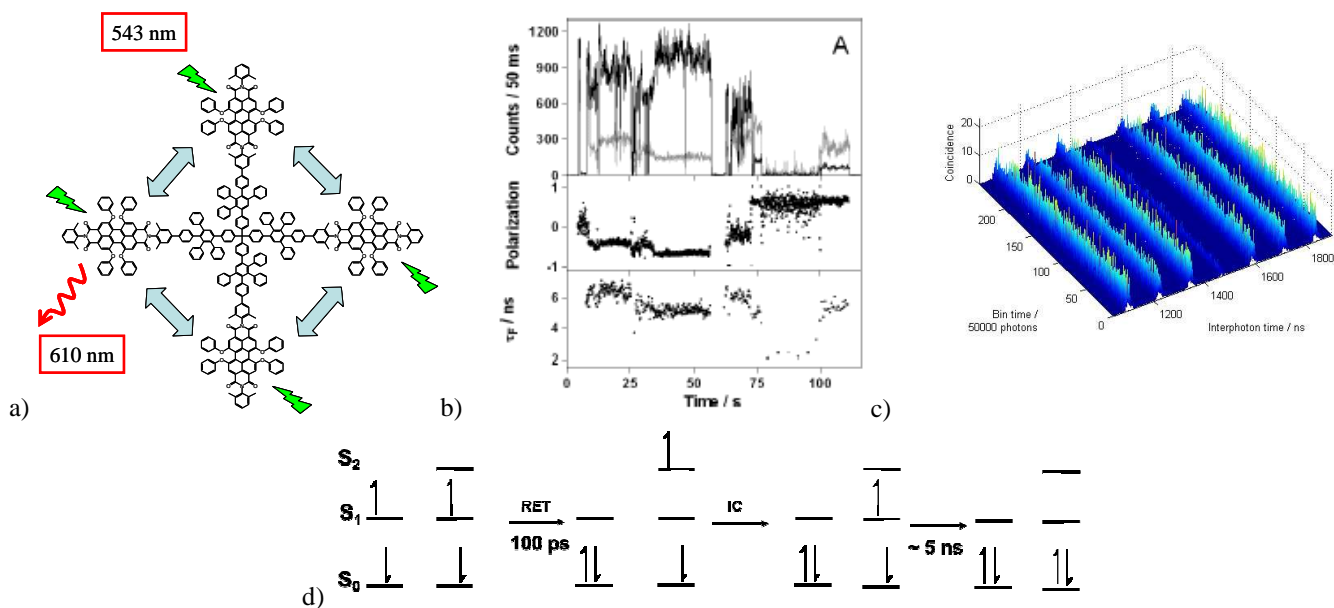


Figure 11 : a) Dendrimère multichromophoriques à base de pérylène diimide, b) Intensité de fluorescence, temps de vie et polarisation en fonction du temps pour une molécule, c) Mesure de coïncidence d'intensité de fluorescence entre 2 détecteurs avec un montage de Hanbury Brown, la non présence d'évènements au centre est caractéristique de l'émission d'un seul photon par excitation. d) Mécanisme d'annihilation S_1-S_1 expliquant le caractère de source de photons uniques.

Bilan

Dans le cadre de ce post-doctorat j'ai aussi assisté les étudiants et chercheurs souhaitant réaliser des mesures de temps de vie de fluorescence en solution de nouveaux fluorophores [MS 12 Citation 33, MS 18 Citation 67], des mesures de spectroscopie de molécules uniques pour des réactions catalytiques [MS 13 Citation 30, MS 20 Citation 30], pour des cristaux [MS 16 Citation 57] et des nano-cristaux [MS 19 Citation 18]. Lors de ma deuxième année de post doctorat, j'ai également commencé à travailler sur la microscopie de fluorescence super-résolue RESOLFT (Reversible Saturable Optical Fluorescent Transitions) [MS 14 Citation 84]. Ces études se poursuivent dans le cadre de ma recherche au LASIR au travers des thématiques propres et des collaborations avec le Pr. J. Hofkens qui continuent toujours aujourd'hui (PHC, PIR, Projet Région, PICS) dans le cadre de mon projet Ultrafast Nanoscopy et du développement de la spectroscopie de molécules super-résolue spatialement et temporellement.

2.3] Travaux de recherche / CR au LASIR: 2008 – 2014

Introduction :

Le développement de nouveaux matériaux photo-actifs à base de molécules inorganiques / organiques pour diverses applications telles que l'élaboration de composants pour l'optique et l'électronique moléculaire en rupture par rapport à ceux existants est l'un des défis majeurs du 21^{ème} siècle. Les performances de ces matériaux dépendent (a) de la dynamique à l'état excité de la molécule photo-active elle-même (réactivité à l'échelle moléculaire) et (b) de l'influence sur cette dynamique des interactions intermoléculaires dans le matériau. En 2007 mon projet de recherche CNRS s'intitulait : «*Spectroscopie Femtoseconde UV/visible/IR de systèmes photochromiques pour l'opto-électronique : de la molécule au matériau* ». Le cœur du projet consistait en l'étude approfondie des propriétés photophysiques et photochimiques de molécules organiques photochromes, en solution et à l'état solide, par le biais de techniques spectroscopiques impulsives femtosecondes. L'objectif était la détermination des caractéristiques de la photo-transformation au niveau microscopique (solution) et macroscopique (matériau), dans le but final de déterminer les conditions optimales pour réaliser les composants photoniques les plus adéquats. Ma thématique de recherche principale de 2008 à 2014 a donc porté sur l'étude de matériaux organiques photo-commutables. De par mon expérience sur les anils photochromes, je me suis tout d'abord intéressé à approfondir leur étude en utilisant les techniques et compétences du LASIR, la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et l'analyse de données complexes par chimométrie. Je me suis aussi intéressé à une nouvelle famille de photochromes développée par le Pr. J. Abe, Fast HABI dont la photo-commutation est basée sur une photodissociation en espèces radicalaires et dont le retour thermique est ajustable à l'état solide (de quelques jours à quelques millisecondes). De par mes compétences, j'ai également collaboré au sein de l'équipe (Dr. S. Aloïse, Dr. Olivier Poizat, Dr. Guy Buntinx) à l'étude de la photo-dynamique de molécules photo-actives (bétaines) et d'autres photochromes (diaryléthène, naphthopyrane) [MS 23 Citation 2, MS 33 Citation 34, MS 35 Citation 7, MS 36 Citation 11, MS 37 Citation 0, MS 43 Citation 14, MS 44 Citation 8, MS 49 Citation 19, MS 50 Citation 12, MS 53 Citation 15]

Le photochromisme des anils implique un transfert de proton et une isomérisation cis-trans. Ces deux types de photo-réactions sont les deux réactions les plus rencontrées en photochimie et en photo-biologie. C'est pour cette raison que j'ai été contacté pour caractériser les états excités responsables de la bioluminescence des lucioles (projet HFSP 2011-2014) et j'ai tout de suite accepté de participer à ce projet.

Tout en continuant cette thématique et en me concentrant sur l'étude de nouveaux matériaux, ma forte implication dans un projet ANR (Heterocop 2009-2012, responsable pour le LASIR Dr. O. Poizat) dédié à l'étude de complexes de cuivre pour la photo-catalyse et la photo-séparation de

charge, m'a poussé à m'ouvrir sur l'étude de la photo-réactivité des complexes métalliques pour la conversion de l'énergie solaire.

M'appuyant sur mes compétences expérimentales je me suis aussi attaché à construire et développer la spectroscopie de fluorescence de molécules uniques au LASIR (cf. projet) et à participer au développement de la spectroscopie IR femtoseconde faite par le Pr. G. Burdzinski (Poznań University). Dans ce cadre, j'ai réalisé en collaboration des études de photo-réactivité de composés à base de diazirine et diazo formant des carbènes, des réactions très importantes pour l'industrie chimique, la biologie, la synthèse organique et la catalyse.

Pour acquérir une certaine indépendance au niveau des objets, j'ai décidé de développer la synthèse et l'étude de nanoparticules organiques au LASIR (ablation laser et réprécipitation en collaboration avec le Dr. R. Métivier, ENS Cachan) sachant que de nombreux photochromes organiques sont maintenant commerciaux et qu'il n'existe pas ou peu d'études par spectroscopie ultrarapide de la photo-physique des nanoparticules organiques photochromes, les études dans la littérature se limitant généralement aux particules métalliques ou hybrides.

L'étude des matériaux par spectroscopie ultrarapide UV-visible et IR conduit à des données spectro-cinétiques complexes et j'ai participé au développement d'une nouvelle méthode d'analyse multivariée basée sur une résolution dite de « soft modelling » (Multivariate Curve Resolution Alternating Least Square / MCR-ALS) permettant une analyse globale des données sans connaissance préalable de modèle cinétique. Le couplage avec une approche paramétrique permet l'implémentation de différents types de modèle intégrant la description des réponses instrumentales et permettant la modélisation des données sub-picosecondes.

Je vais par la suite détailler ci-dessous mes travaux de recherche principaux dans lesquels j'ai été l'investigateur principal ou contribué de manière significative.

2.3.1] Matériaux moléculaires organiques photo-commutables :

2.3.1.1 Salicylidène anilines :

Collaborations : Dr. P. Yu (Orsay), Dr. L. Poisson (CEA Saclay), Dr. G. Burdzinski (Poznan University), Pr. P Naumov (New York State University)

Supports financiers : PHC Polonium, GDRI Phenics, BQR Université Lille 1, 2 Bourses de thèse

Processus élémentaire en solution :

Le photochromisme des salicylidène anilines est caractérisé par un équilibre photo-induit entre une forme trans-énol incolore et une forme trans-cétone orange. Le mécanisme généralement mentionné (Figure 12) est l'absorption de lumière par la forme trans-énol stable qui induit un

transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT) conduisant à la cis-cétone excitée puis à la trans-cétone finale par une isomérisation cis-trans.^{4b, 26} Dans les années 2000 les études par spectroscopie d'absorption transitoire UV-Visible (excitation monochromatique à 365 nm et 390 nm) avaient déterminé pour la molécule de référence, le 2-hydroxybenzylidène aniline (salicylidène aniline, SAOH) que l'ESIPT se déroule en 50 femtosecondes à partir de la forme trans-énol* excitée pour former ensuite une forme cis-cétone* excitée vibrationnellement (état chaud). Cet état chaud se refroidit en quelques centaines de femtosecondes et la cis-cétone* excitée relaxe vers son état fondamental et vers la forme trans-cétone en quelques picosecondes, essentiellement de façon non radiative (le rendement quantique de fluorescence est inférieure à 10^{-3}).²⁷ Le retour thermique de la forme trans-cétone est de quelques millisecondes (mesuré par absorption transitoire nanoseconde).

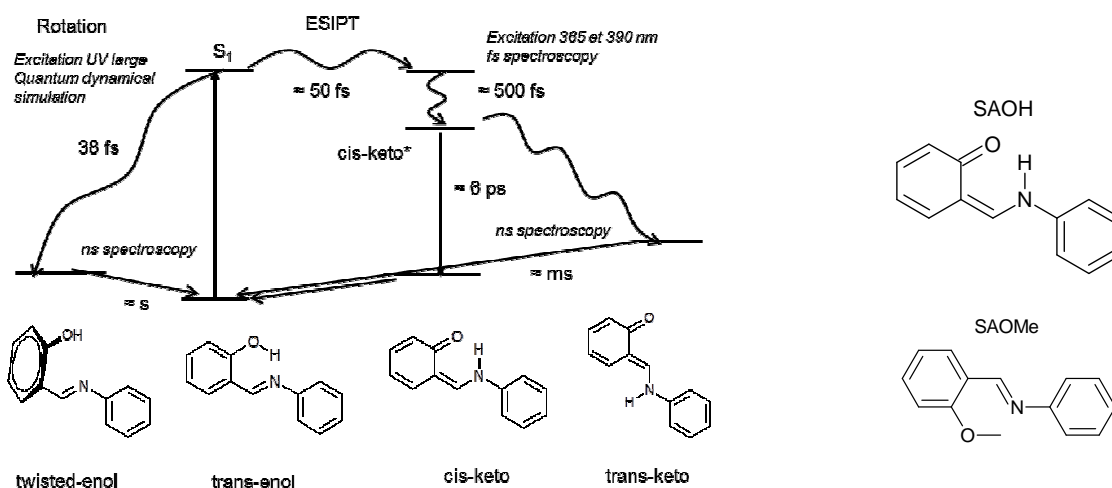


Figure 12 : a) Bilan des études sur la photo-dynamique du SAOH en 2008. b) Formules des anils étudiés.

Cependant le mécanisme exact de formation de la forme trans-cétone à partir de la forme cis-cétone* n'était pas clair (présence d'une intersection conique, isomérisation par rotation ou inversion ?). De plus dans les années 1960 il avait été observé par photolyse éclairée (excitation UV large avec une lampe flash) qu'un deuxième chemin photo-induit était possible, la rotation de la double liaison CN sans transfert de proton et l'obtention d'un deuxième photo-produit stable pendant quelques secondes, une forme énol de type cis-énol.²⁸ Cependant toutes les études en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde en solution ignoraient cette voie.^{27a, 27b, 29} Une seule étude en phase gaz et une étude de chimie théorique par TD-DFT suggéraient l'existence d'un chemin de désexcitation en compétition avec l'ESIPT mais il était considéré comme négligeable par rapport à l'ESIPT.³⁰

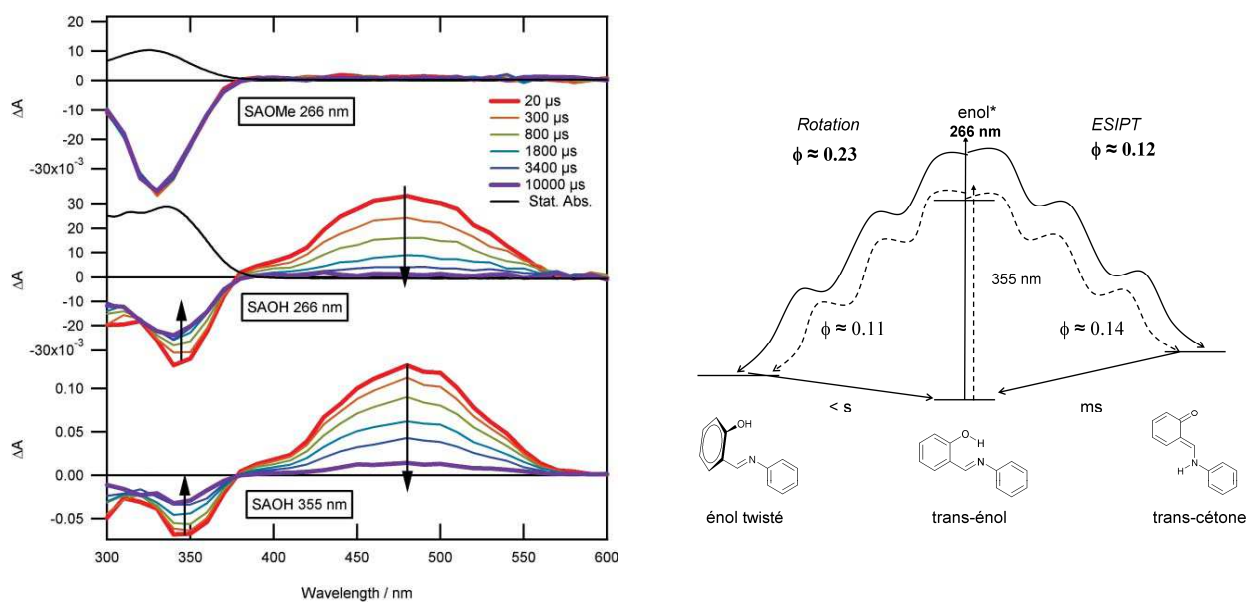


Figure 13 : a) Evolution entre 0 et 20 ms des spectres transitoires de SAOMe (haut) après excitation à 266 nm, de SAOH après excitation à 266 nm et à 355 nm (bas). b) Photoproduits métastables de SAOH formés en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

J'ai donc décidé d'entreprendre une nouvelle étude détaillée du photochromisme du SAOH par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible en étudiant l'effet de différentes longueurs d'onde d'excitation ainsi que la photo-dynamique d'une molécule similaire ne présentant pas de transfert de proton photo-induit, la N-(2-methoxybenzylidène aniline, (SAOMe)). La première étape fut de répéter les expériences d'absorption transitoire nanoseconde faites en 1960 pour SAOH et SAOMe en utilisant deux longueurs d'onde différentes d'excitation : 266 nm et 355 nm. Pour SAOMe (Figure 13a) nous observons une bande de dépopulation qui reste stable jusqu'à 10 ms ce qui confirme la formation d'un photo-produit par rotation, une forme cis-énol twistée. Pour SAOH nous observons, juste après excitation, la bande caractéristique de la forme trans-cétone (bande positive entre 380 et 600 nm) et une bande de dépopulation qui perdure après le déclin de la trans cétone (Figure 13b). Nous montrons donc qu'il existait un deuxième chemin photo-induit en parallèle au transfert de proton : la formation d'une forme cis-énol par rotation photo-induite. Le rendement de chaque chemin (formation de la cis-énol et de la trans-cétone) a été déterminé en utilisant des composés de référence (formation du triplet de la benzophénone). Nous avons pu montrer que celui-ci était dépendant de la longueur d'onde d'excitation, une excitation UV à 266 nm donnant majoritairement lieu à la formation de cis-énol. Nous avons ensuite réalisé les expériences d'absorption transitoire UV-Visible femtoseconde en utilisant une excitation à 266 nm (ESIPT + rotation, Figure 14a) et 390 nm (ESIPT). L'étude des déclins par analyse global et par la méthode d'analyse multivariée MCR-ALS (*Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares, voir ci-dessous*) nous a permis de déterminer les différentes constantes spectro-cinétiques. C'est la première fois qu'une étude en fonction de la longueur d'onde d'excitation a été réalisée et nous avons pu établir (rendement quantique, constantes spectro-cinétiques femtoseconde-milliseconde) le

mécanisme global du photochromisme de SAOH en fonction de la longueur d'excitation (Figure 14b). [MS 31 Citation 54]

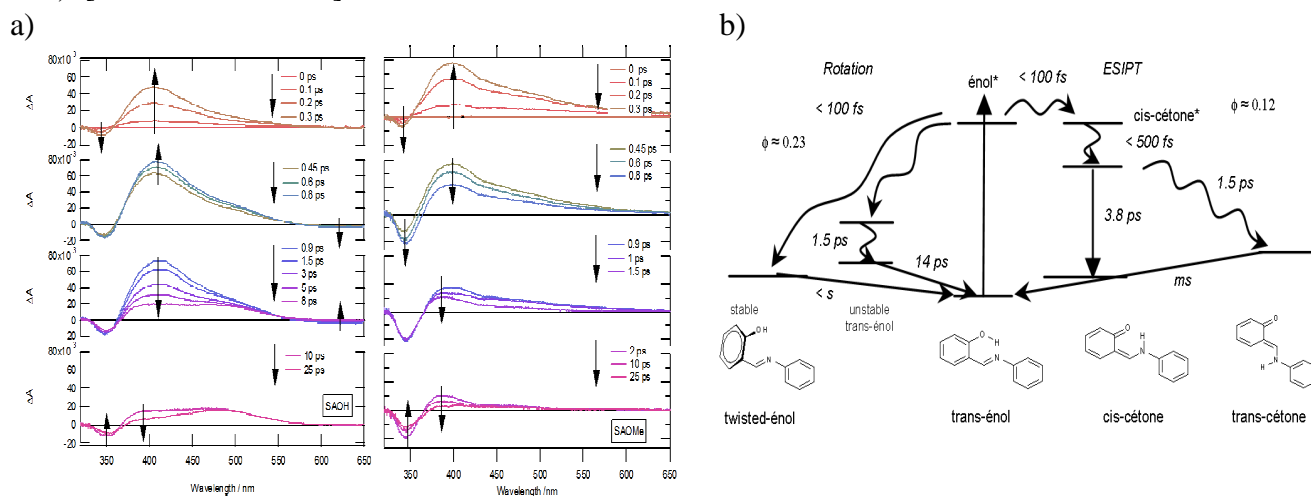


Figure 14 : a) Evolution des spectres d'absorption transitoire UV-visible entre 0 et 25 ps pour SAOH et SAOMe après une excitation à 266 nm. b) Schéma réactionnel de la photo-dynamique de SAOH après une excitation à 266 nm.

La méthode MCR-ALS est basée sur un modèle bilinéaire (écriture matricielle de la loi de Beer-Lambert et a été développée à l'origine pour la séparation d'espèces chimiques en chromatographie.³¹ Cette méthode a été ensuite appliquée à l'analyse de données spectroscopiques et en particulier au LASIR aux données résolues en temps à l'échelle picoseconde sur l'étude de la photo-dynamique de la benzophénone (C. Ruckebusch et S. Aloïse).³² Elle consiste à calculer itérativement les matrices contenant les profils temporels de concentration \mathbf{C} et les spectres \mathbf{S}^T à partir des spectres femtosecondes mesurés \mathbf{D} par moindres carrés alternés sous contraintes (ALS pour *Alternating Least Squares*) de façon à minimiser d'une itération à l'autre la différence quadratique entre les données mesurées \mathbf{D} et les données reconstruites à partir du produit $\mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T$ (Figure 15a). L'avantage de la méthode est de pouvoir appliquer des contraintes au cours de l'ALS de manière indépendante sur chaque profil des matrices \mathbf{C} et/ou de \mathbf{S}_T . Cette flexibilité permet d'une part de donner un sens physico-chimique individuel à chaque profil de \mathbf{C} et \mathbf{S}_T , et d'autre part de modéliser les composantes selon qu'elles décrivent des processus « chimiques » ou des processus compliqués (variations de ligne de base, artefacts, ...). Le second avantage de la méthode MCR-ALS réside dans le fait qu'aucun modèle cinétique ou spectral ne soit requis ni pour la décomposition des données, ni dans les contraintes, ce qui permet d'explorer et de décrire *a priori* les données sans connaissance du système chimique étudié. Les constantes spectro-cinétiques déterminées pour SAOH et SAOMe ont été d'abord calculées en ajustant les profils temporels de concentration par des sommes d'exponentielles sans déconvolution de la réponse instrumentale. L'étape suivante consistait à déterminer un modèle cinétique et à ajuster aux spectres mesurés. La méthode généralement utilisée pour ajuster un modèle cinétique aux spectres femtosecondes mesurés est l'analyse ciblée, c'est-à-dire que l'on ajuste les spectres d'absorbance à une équation cinétique construite sur la base de mécanismes réactionnels identifiés. Dans la méthode MCR-ALS

il est possible d'intégrer une contrainte cinétique (paramétrique ou de « *hard-modeling* ») au sein de l'ALS. Cette approche hybride entre la modélisation paramétrique et le « *soft-modeling* » (*MCR-ALS*) est appelée HS-MCR (pour *Hard- and Soft-Multivariate Curve Resolution*). L'avantage principal de l'approche hybride par rapport aux modélisations classiques (analyse ciblée) est sa flexibilité. Il est en effet possible de sélectionner les profils temporels de concentration à contraindre parmi ceux de la matrice **C** et de laisser les autres évoluer librement. De plus, la modélisation s'applique directement à des profils de concentration alors que les méthodes d'analyse globales sont optimisées sur l'ensemble des spectres d'absorbance obtenus par l'expérience. Les profils de concentration décrivant des phénomènes non attribués au système chimique étudié peuvent donc être exclus de la modélisation (réponse du solvant et de l'environnement). Un autre atout majeur de l'approche matricielle de l'analyse de données est qu'il est possible de résoudre simultanément des matrices de données acquises dans différentes conditions expérimentales en les concaténant. Cette approche est envisageable dans le cadre d'étude de composés photochimiques dans différents solvants, à différentes longueurs d'onde d'excitation et/ou de sonde, sur différents composés aux comportements similaires, etc. On parle dans ce cas de modélisation multi-expériences (ou d'augmentation de matrices). Dans le cadre de modélisation multi-expériences, la contrainte de « *hard-modeling* » peut s'appliquer indépendamment sur les différentes matrices concaténées et avec différents modèles cinétiques (Figure 15a).

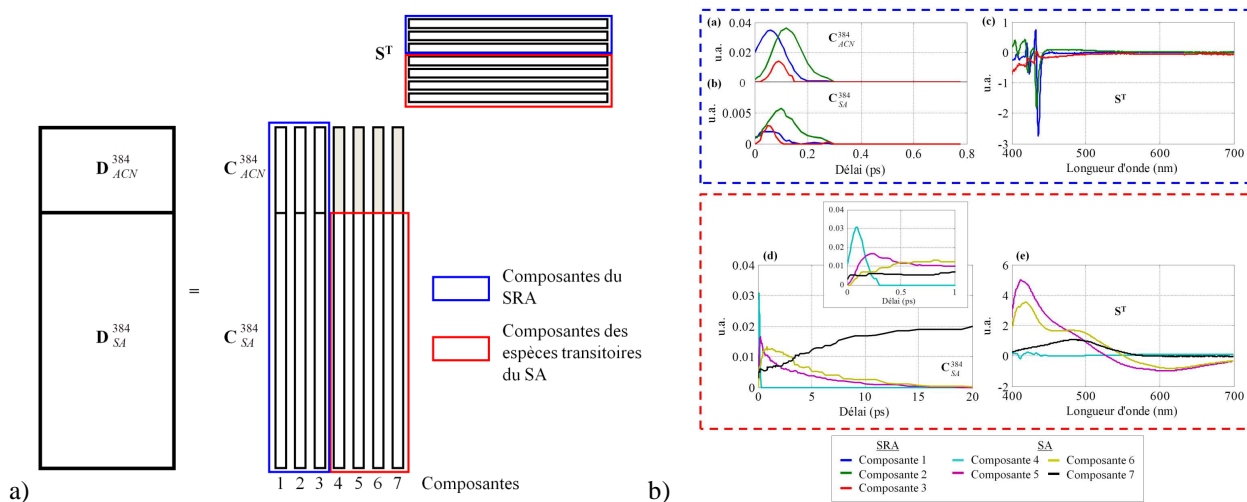


Figure 15 : a) Méthodologie de la modélisation de la réponse spectrocinétique de SAOH en analyse multivariée en augmentant les données, analyse combinée de SAOH et la réponse du solvant. b) Résultats de la décomposition par MCR-ALS, profils temporels (entre 0 et 20 ps) de concentration et spectres associés à l'amplification Raman stimulée (haut) et à SAOH (bas).

Nous avons décidé de travailler sur l'extension de la méthode MCR-ALS / HS-MCR à la détermination d'un modèle cinétique pour résoudre la photo-dynamique des anils. Une bourse de thèse (Nicolas Mouton, codirection, M. Sliwa et C. Ruckebusch) a été obtenue (2008 – 2011) et un PICS avec l'Espagne a été mis en place avec les spécialistes de la méthode MCR-ALS (Pr. A. de Juan et R. Tauler). En effet la détermination précise des temps caractéristiques nécessite de pouvoir inclure la réponse de l'appareil (IRF) : convolution des déclinés et réponse du solvant (la dispersion

de vitesse de groupe du continuum de lumière blanche femtoseconde de sonde, pics du signal de l'amplification Raman stimulée, Figure 15b). De nouvelles méthodes ont été mises en place permettant de prendre en compte l'IRF au sein de la méthode HS-MCR. Outre le fait de pouvoir extraire les constantes de réaction des mécanismes modélisés en dessous de la limite de résolution, cette contrainte conserve l'ensemble des avantages des méthodes d'analyse multivariée de type MCR (multi-expériences, contrainte appliquée sur certains profils temporels ou spectraux). Nous avons montré qu'il était possible de tenir compte de la réponse instrumentale et de reconstruire des spectres et cinétiques d'espèces transitoires avec une résolution de quelques dizaines de femtoseconde. Nous avons pu déterminer avec précision la photo-dynamique de l'ESIPT pour SAOH (excitation 390 nm) et SAOMe en utilisant une analyse couplée des spectres pour le solvant seul et SAOH ou SAOMe (Figure 15). [MS 21 Citation 23, MS 32 Citation 8, MS 38 Citation 6, MS 42 Citation 7]. Suite à ces différents résultats nous avons été invités à écrire une revue sur le traitement des spectres obtenus par spectroscopie pompe sonde ultrarapide dans le journal de photobiology & photochemistry C [MS 47 Citation 45]. Nous avons poursuivi les développements pour prendre en compte le traitement de la réponse du solvant [MS 56 Citation 5] et sur la détermination des spectres et constantes cinétiques pour SAOH dans le cas d'une excitation à 266 nm. Il existe au moins 7 espèces (rotation et ESIPT) qui se recouvrent fortement et une analyse simple par analyse globale de déclin n'est pas possible. Nous avons utilisé une analyse multivariée en matrice augmentée en utilisant les données de SAOMe et SAOH. Pour SAOMe le transfert de proton n'existe pas et il existe seulement 3 composantes (Figure 16a). L'analyse simultanée en matrice augmentée pour SAOH permet d'extraire les 7 spectres associés à des espèces transitoires et leur évolution temporelle après une excitation femtoseconde à 266 nm (Figure 16b). C'est le premier exemple en spectroscopie ultrarapide qui montre l'avantage de l'analyse couplée en spectroscopie femtoseconde de 2 molécules dont l'une a une fonction qui est bloquée par rapport à la deuxième. L'utilisation de différentes molécules pour confirmer un photo-mécanisme est une méthode courante en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. [MS 59 Citation 4].

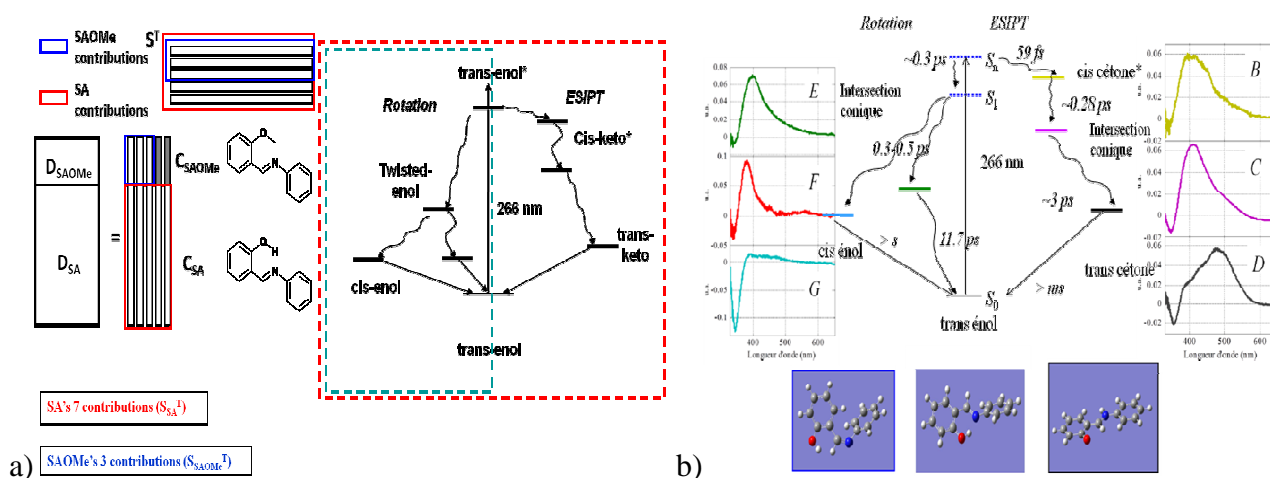


Figure 16 : a) Méthodologie correspondant à la modélisation multi-expériences des données augmentées de SAOMe et SAOH excités à 266 nm. b) Mécanisme réactionnel décrivant la photo-dynamique complète du SAOH après une excitation à 266 nm et les spectres associés des espèces obtenus par analyses MCR-ALS.

Pour avoir plus d'information sur la nature des espèces et pouvoir quantifier avec précisions les rendements de chaque voie de désactivation, j'ai réalisé des expériences d'absorption transitoire infrarouge femtoseconde (les premières expériences ont été réalisées au LASIR en collaboration avec le Pr. G. Burdzinski U. Poznań qui a développé l'expérience au LASIR, puis après l'incendie en 2010 je suis allé en juillet 2011 réaliser des expériences complémentaires dans le laboratoire du Prof. P. Hamm à Zurich) dans l'acétonitrile deutéré après une excitation à 392 nm pour SAOH (ESIPT) et SAOMe (rotation). Dans le cas de SAOH nous pouvons discriminer pour la première fois la formation de la forme trans-cétone (Figure 17). En effet en UV-visible (Figure 14) les bandes de la trans-cétone (maximum à 480 nm) et cis-cétone* (maximum à 425 nm) se recouvrent complètement et on ne peut discriminer la relaxation de la cis-cétone* de la formation de la trans-cétone. Les calculs théoriques des spectres vibrationnels (TD-DFT en collaboration au LASIR, Aix Marseille avec la Dr. M. Orio) montrent qu'il est possible d'observer spécifiquement la formation de la trans-cétone à 1645 cm^{-1} . Un résultat très important est que la désexcitation de la forme cis-cétone* ne forme que 30% de trans-cétone (1) et une relaxation vibrationnelle avec un changement de géométrie (déplacement de bande 1) d'une dizaine picoseconde est observée avant la formation de la forme trans-cétone finale. Ce résultat peut s'interpréter par l'existence d'une intersection conique proche de la forme cis-cétone* donnant lieu à une forme intermédiaire twistée, celle-ci relaxant vers la forme trans-cétone finale (article en cours de soumission).

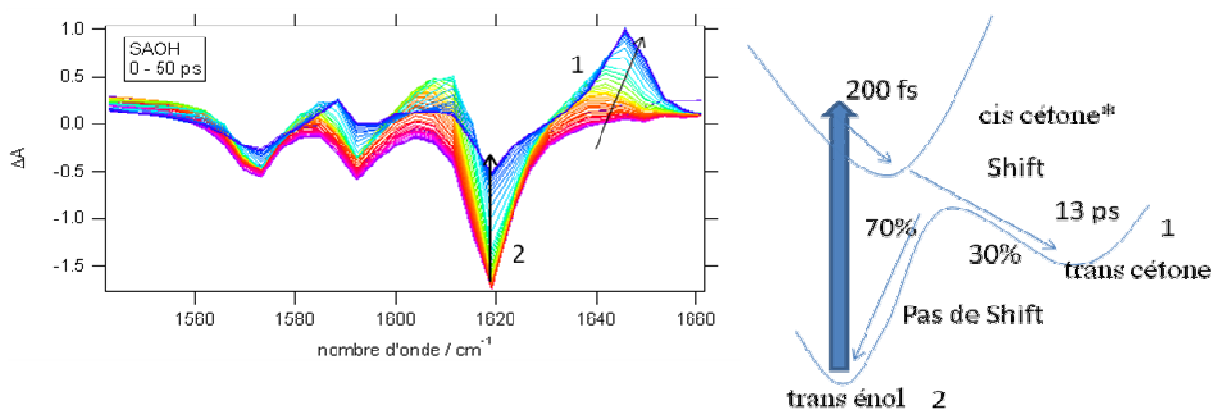


Figure 17 : Spectres d'absorption transitoire IR entre 0 et 50 ps de SAOH dans l'acétonitrile deutéré après une excitation à 390 nm. Schéma réactionnel de la formation de la trans-cétone pour SAOH.

Cependant il faut être très prudent lors de l'analyse des données vibrationnelles car celles-ci sont plus complexes. En effet la relaxation vibrationnelle est un phénomène continu et non linéaire et non analysable a priori par des approches séquentielles (somme d'exponentielle, MCR-ALS). Dans le cadre d'une thèse BDI (Bruno Debus 2010-2013, co-direction C. Ruckebusch et M. Sliwa) une méthode HS-MCR à contrainte partielle a permis de contourner le problème de non linéarité. Les contributions non linéaires représentant les relaxations vibrationnelles (déplacement de bande) peuvent prendre des valeurs négatives pour les profils de concentration et ne sont pas incluses dans le modèles HS-MCR. Les différentes analyses (simulées et expériences) montrent que cette méthode est bien adaptée à la spécificité des données d'absorption transitoire femtoseconde IR [MS

60 Citation 4]. Suite à ce développement nous avons appliqué cette méthode et couplé (matrice augmentée) des données IR et UV-Visible fs pour l'étude de la rotation photo-induite de SAOME. Nous avons pu déterminer précisément le mécanisme, une isomérisation avec une rotation en 200 fs suivie d'une relaxation vibrationnelle dans l'état fondamental en 5 ps avant la formation de la forme cis finale (article en cours de soumission, Figure 18).

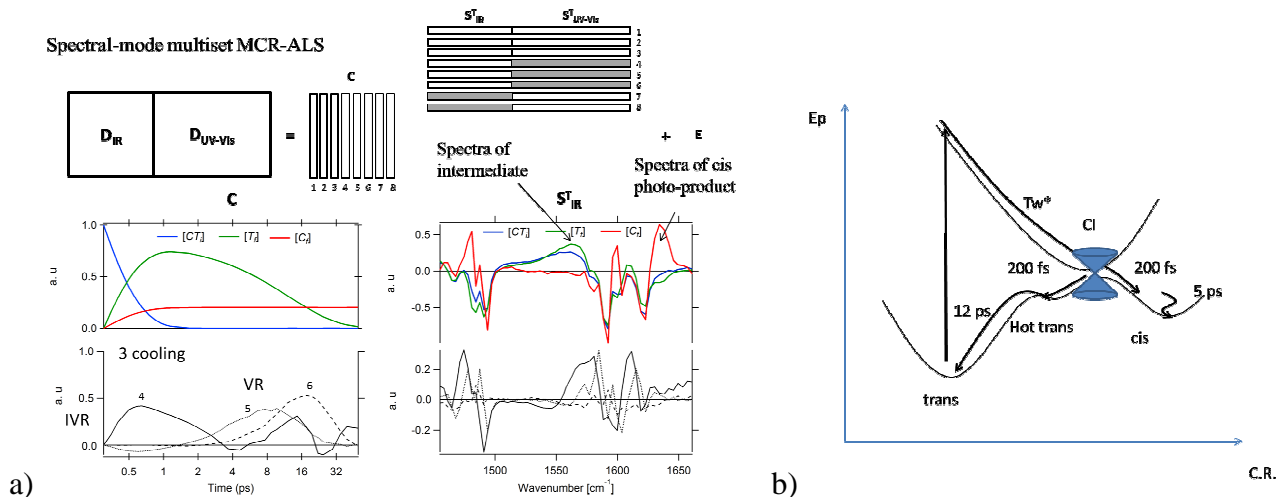


Figure 18 : a) Analyse combinée des spectres d'absorption transitoire IR et UV-visible entre 0 et 32 ps de SAOME après une excitation à 266 nm dans l'acétonitrile. b) Schéma réactionnel de la rotation pour SAOME.

Ayant montré qu'il était possible d'observer la formation de la trans-cétone par spectroscopie IR fs, nous avons réalisé des mesures sur un composé dérivé de la famille des anilines (synthèse en Pologne) pour lequel on observe un équilibre à l'état excité entre la forme énol* et cis-cétone* (pour SAOH, seul la cis-cétone* est observée). La question qui se posait depuis presque 20 ans était le temps de formation de la cis-cétone*. Nous avons réalisé les mesures d'IR fs après une excitation à 400 nm dans CCl_4 et montré que la formation de la forme cis-cétone* était instantanée (bande positive à 1540 cm^{-1} , spectre rouge pour un délai de 2 ps après l'excitation, Figure 19), i.e. inférieur à 200 fs [MS 62, Citation 12].

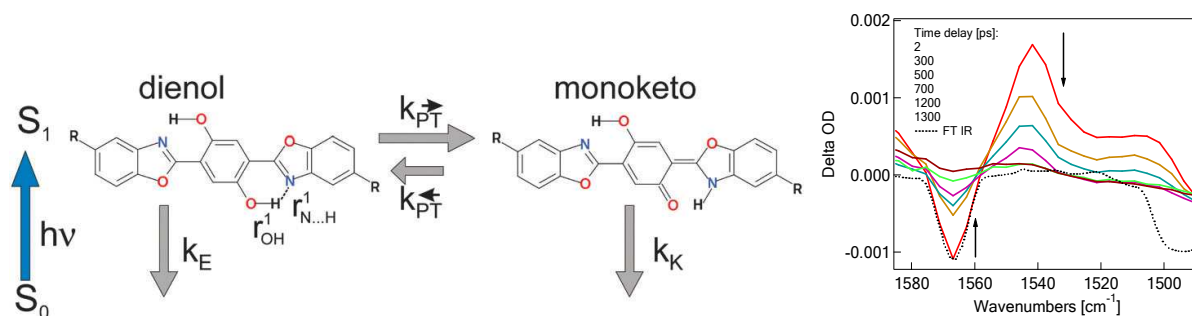


Figure 19 : Dérivé de salicylidène aniline présentant un équilibre à l'état excité entre la forme énol et cétone. Spectres d'absorption transitoire IR entre 2 et 1.3 ns dans CCl_4 après une excitation à 400 nm.

En 2014 je me suis intéressé à la photo-réactivité de ligand bi-photochromes à bases de diaryléthène / salicylidène aniline et complexes de Nickel, Cuivre (Collaboration avec le Dr. P. Yu (Orsay, ICMMO)). Le Dr. Pei Yu s'intéresse à la synthèse de ligands photochromes de type diaryléthène pour les utiliser dans la chimie de coordination et élaborer de nouveaux édifices avec

des propriétés photo-commutables (magnétisme, luminescence, potentiel rédox etc.). Les diaryléthènes sont les photochromes les plus connus et les plus étudiés, le photochromisme se caractérisant par une cyclisation sous irradiation UV et une ouverture de cycle sous irradiation visible.³³ Dans le cadre de cette collaboration il a été synthétisé des bi-photochromes à base de diaryléthène et de salicylidène aniline (complexant). Le ligand seul est photochrome et on forme la forme fermée (2b, stable) sous irradiation à 350 nm mais les complexes de Nickel et Cuivre ne sont plus photochromes. Le projet a consisté en la compréhension des pertes des propriétés photochromes. J'ai étudié par spectroscopie d'absorption transitoire le photochromisme d'un biphotochrome pour lequel l'ESIPT est bloqué et j'ai pu déterminer que la cyclisation a lieu en moins de 200 fs (Figure 19) en accord avec la littérature.³³ Lorsque l'ESIPT est permis j'ai pu montrer par absorption transitoire nanoseconde que le transfert de proton et la formation de la trans-cétone sont majoritairement formés sous irradiation UV-visible avec un temps caractéristique de 84 ps (Figure 19). Les mesures pour les complexes ont montré que la perte du photochromisme est due à un transfert de charge ultrarapide vers le métal. [MS 66 Citation 2]

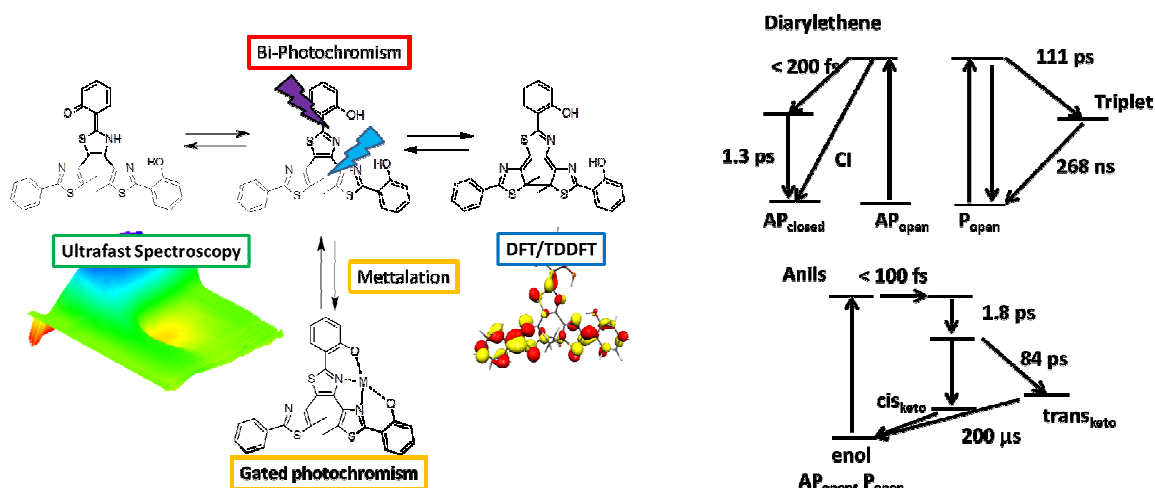


Figure 20 : Schéma des différentes réactions possibles pour le bi-photochrome considéré. Schéma réactionnel du photochromisme de la partie diaryléthène et salicylidène aniline.

Matériaux

J'ai décidé de continuer l'étude commencée pendant ma thèse sur des salicylidènes aminopyridine. Les mesures en solution ont été refaites au LASIR sachant que les mesures faites au Japon présentaient un faible rapport signal sur bruit. La comparaison des mesures en solution et à l'état solide a permis de déterminer la photo-dynamique d'ESIPT et d'isomérisation cis-trans à l'état solide. Malgré la contrainte à l'état solide, le transfert de proton (< 1 ps) et l'isomérisation cis-trans (25 ps) ont toujours lieu avec une vitesse légèrement plus faible qu'en solution (ESIPT 50 fs et isomérisation cis-trans 4.5 ps). Comme mentionné précédemment nous avons aussi mis en évidence l'existence d'un intermédiaire à l'état fondamental avant la formation de la trans-cétone finale. Ces résultats confirment les mesures en spectroscopie IR femtoseconde (Figure 21), il doit exister une intersection conique proche en coordonnées réactionnelles de la forme cis-cétone* qui donne lieu à

la formation à l'état fondamental à une forme intermédiaire twistée qui se relaxe vers la forme trans-cétone finale [MS 27 Citation 30].

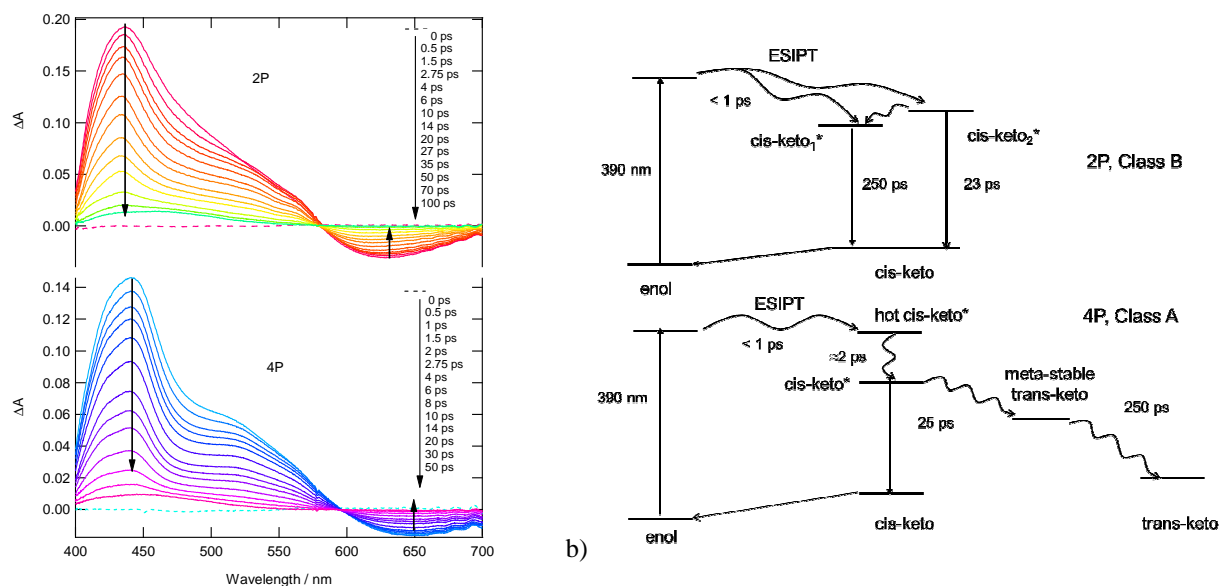


Figure 21 : a) Spectres d'absorption transitoire UV-visible entre 0 et 100 ps pour le 2P et 4P après une excitation à 390 nm. b) Schéma réactionnel de l'ESIPT pour 2P et 4P sous forme de poudre polycristalline.

Ensuite j'ai été contacté par le Pr. P Naumov dont l'idée était de photo-ouvrir des capsules (former par liaisons hydrogène) en utilisant l'isomérisation cis-trans des anils (SAME2). Les études stationnaires ont montré que les capsules étaient en fait très stables et nous avons décidé d'étudier plus précisément leur photo-dynamique (Figure 21).

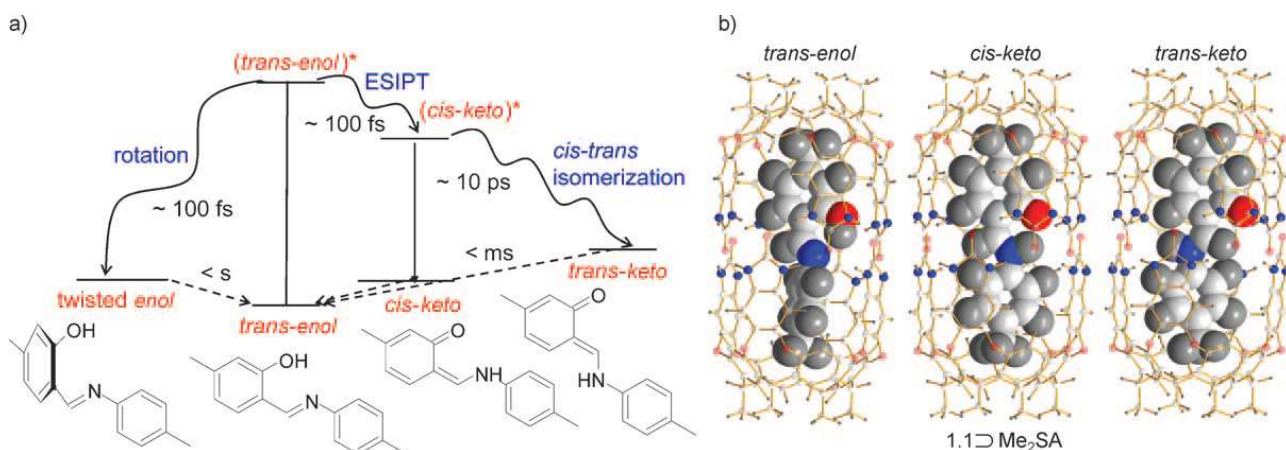


Figure 22 : Schéma réactionnel de la photo-dynamique de SAME2 après une excitation à 400 nm. Calcul TD-DFT des différentes formes de SAME2 encapsulés.

Un dispositif expérimental spécifique dédié à l'étude des poudres par spectroscopie d'absorption UV-visible nanoseconde par réflexion diffuse a été développé [MS 50, Citation 12]. J'ai pu montrer que le photochromisme était conservé à l'état solide et en solution (Figure 23). De plus, le volume libre des capsules empêche la formation par rotation de la cis-énol et seule la forme trans-cétone est

photo-produite. Ce résultat est très intéressant pour obtenir des matériaux efficaces. Enfin l'analyse des données de spectroscopie ultrarapide par MCR-ALS m'a permis d'extraire la photo-dynamique des anils encapsulés. Le temps de formation de la forme trans-cétone au sein des capsules augmente légèrement, 66 ps au lieu de 26 ps pour les molécules seules en solution [MS 40, Citation 15].

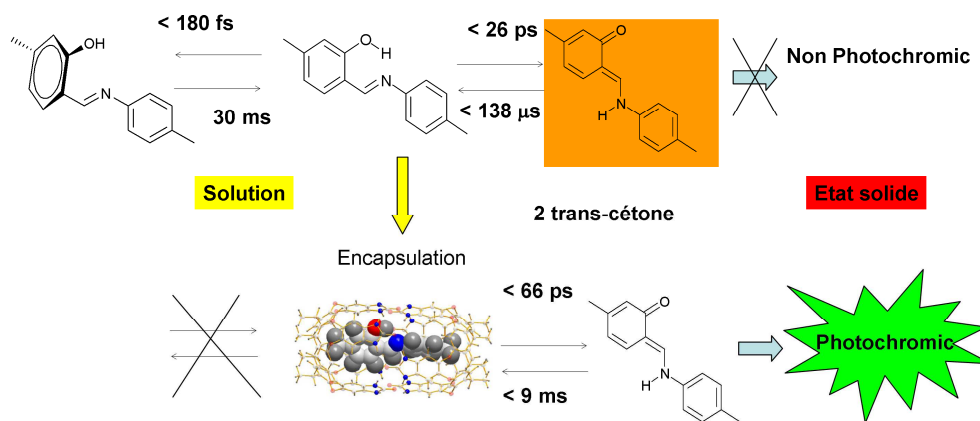


Figure 23 : Schéma résumé des propriétés photochromiques pour SAME2 encapsulés.

2.3.1.2 Fast hexaarylbiimidazole:

Collaborations : Pr. J. Abe (Aoyama Gakuin University), Pr. H. Miyasaka (Osaka University), Dr. R. Métivier (ENS Cachan)

Supports financiers : PHC Sakura, PRC CNRS-JSPS, GDRI Phenics, 1 Bourse de thèse

Processus élémentaire en solution :

Le photochromisme des hexaarylbiimidazole HABI (Figure 24) repose sur une rupture homolytique sous irradiation UV d'une liaison C-N d'un dimère incolore conduisant à la génération d'espèces radicalaires qui absorbent dans le visible et par relaxation thermique se recombinent pour reformer le dimère initial en quelques minutes. Le Professeur Abe a développé de nouveaux Fast HABI pour lesquels la diffusion des bi-radicaux est inhibée et, en fonction des substituants, le retour thermique est accordable entre quelques centaines de microseconde jusqu'à quelques centaines de millisecondes.³⁴ Le fort potentiel de ces molécules a été rapporté dans Nature Daily News tant au niveau d'applications classiques telles que la lunetterie mais aussi pour le photo-contrôle du magnétisme, de la chiralité ou encore en imagerie optique. L'utilisation de ces nouvelles molécules était encore limitée par une méconnaissance de la photo-dynamique au niveau moléculaire et au niveau du matériau. Nous avons effectué tout d'abord une étude de ces nouvelles molécules par spectroscopie électronique et vibrationnelle ultrarapide dans l'acétonitrile. Nous avons pu observer le précurseur de l'espèce radicalaire et obtenir son spectre par analyse

multivariée MCR-ALS. La formation du radical final a lieu en deux étapes (Figure 24)³⁵ : la coupure homolytique est ultrarapide (inférieure à 100 fs), puis il y a une rotation des 2 groupements imidazoles (les deux imidazoles sont dans 2 plans perpendiculaires) pour former (après une relaxation vibrationnelle) le bi-radical singulet relaxé. Ce mécanisme est confirmé par des calculs réalisés par la Dr. Maylis Orio. Nous avons démontré pour la première fois par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde infrarouge que le rendement de photoconversion est proche de 1 [MS 60, Citation 4]. Cette étude a été réalisée par le Dr. Bruno Debus au cours d'une thèse BDI-CNRS (2010-2013, coencadrement M. Sliwa, C. Ruckebusch). La nature précise des différentes espèces dans leur état fondamental a pu être déterminée pour la première fois par des mesures RMN faite par le Pr. S. Delbaere (irradiation in situ) [MS 57, Citation 3].

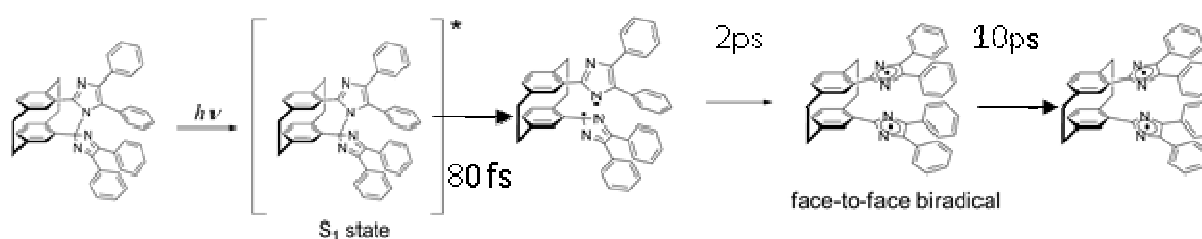


Figure 24 : Mécanisme réactionnel de la photodynamique de Fast HABI

Matériaux :

Les propriétés photochromes de ces Fast HABI se trouvent généralement altérées lors du passage à l'échelle du matériau avec un retour thermique bi-exponentiel et l'existence d'une composante longue de quelques minutes.³⁶ La synthèse de nanoparticules organiques d'environ 50 nm en solution colloïdale par re-précipitation ou par ablation laser a permis d'obtenir des résultats prometteurs.³⁷ En particulier, un retour thermique bi-exponentiel a été observé pour les nanoparticules synthétisées par re-précipitation, avec des temps caractéristiques d'une dizaine et d'une centaine de millisecondes. La comparaison aux résultats obtenus pour la poudre polycristalline nous amène à associer ces deux temps aux molécules de surface, d'une part, et à celles de cœur, d'autre part. Pour ces dernières, l'agencement des molécules au sein des nanoparticules s'effectue sans ordre préférentiel comme dans le cas de la poudre polycristalline. Pour les nanoparticules synthétisées par photofragmentation, un retour thermique accéléré d'un facteur mille par rapport à la molécule diluée en solution, une très bonne tenue au flux lumineux, une stabilité dans le temps, ainsi qu'un rendement quantique de photo-conversion proche de 75 %, ont pu être identifiés. Les mesures de la dynamique du biradical à l'échelle femtoseconde – picoseconde suggèrent un modèle cinétique proche de celui déterminé en solution. En particulier, une photodissociation rapide en moins de 250 fs et un changement de conformation plus long d'environ 5 ps ont pu être obtenus. Ce dernier a été attribué à une rotation partielle des groupements imidazoles en raison de la contrainte d'espace au sein des nanoparticules par rapport à la solution.

Comme en solution, un temps de relaxation long (200 ps contre 20 ps en solution) a été observé, correspondant à la formation du biradical stable (Figure 25).

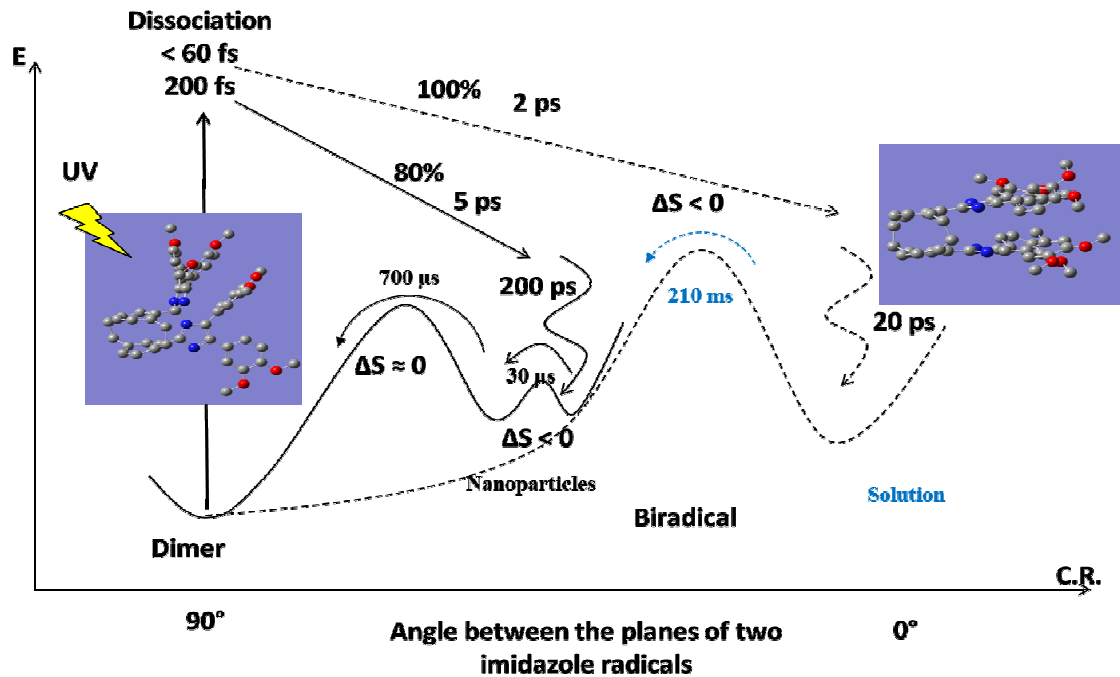


Figure 25 : Mécanisme réactionnel décrivant la photodynamique de molécules de Fast HABI en solution dans l'acétonitrile (traits pointillés) et d'une solution colloïdale de nanoparticules de Fast HABI synthétisées par ablation laser (traits pleins).

Concernant le retour thermique, un retour en deux étapes successives avec deux populations de biradicaux de géométries différentes a pu être identifié (Figure 25) :

1) La première étape est caractérisée par un retour thermique rapide, en moins de 100 μs, associé à un changement de géométrie ($\Delta S^\ddagger < 0$) et à l'existence d'un effet coopératif. Celui-ci est caractérisé par une accélération du retour thermique lorsque la quantité de molécules sous forme biradicalaire augmente. Nous avons interprété ce résultat par une augmentation du volume libre, ce qui conduit à une rotation plus facile et donc plus rapide des groupements imidazoles.

2) La seconde étape est caractérisée par un retour thermique en moins de 800 μs, sans changement de géométrie ($\Delta S^\ddagger \approx 0$), la molécule ayant déjà une géométrie adéquate pour la recombinaison (distance Im1 – Im2 et un angle entre les groupements imidazoles adéquats pour la recombinaison).

A notre connaissance, la conservation des propriétés de retour thermique rapide à l'état solide et au sein de nanoparticules n'a jamais été observée jusqu'ici pour un photochrome de type T (article en cours de soumission). Les temps caractéristiques mesurés pour le retour thermique pour les nanoparticules de Fast HABI synthétisées par ablation laser sont même significativement plus courts et avec un déclin mono-exponentiel, ce qui les rend très intéressantes pour les applications. Ces propriétés photochromes remarquables ont été attribuées au processus de photofragmentation, induisant à la fois l'ablation de la matière et la formation de l'espèce radicalaire colorée qui induit une amorphisation de la nanoparticule (déclin mono-exponentiel) et une formation de volume libre

plus important que dans le cas des nanoparticules formées par re-précipitation (retour thermique plus rapide, Figure 26).

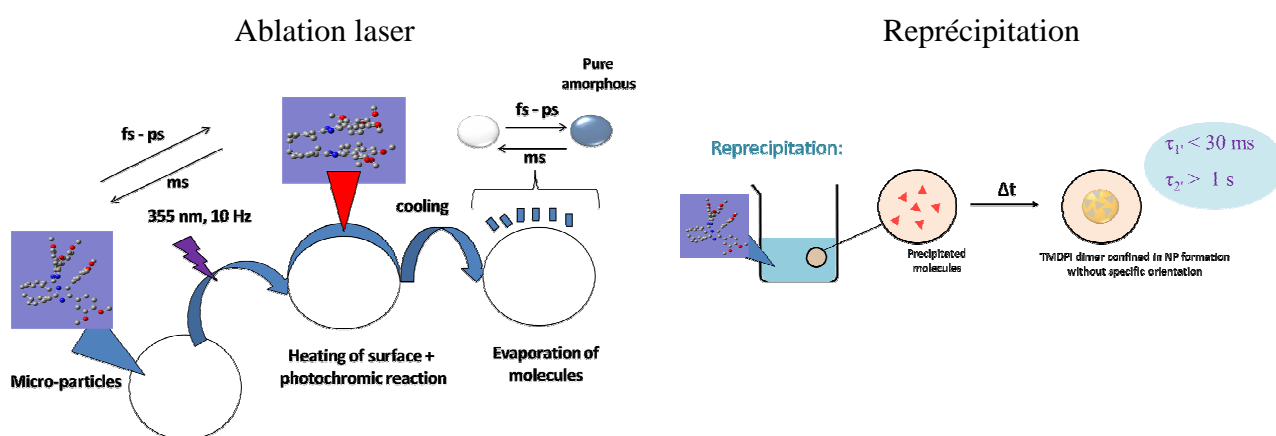


Figure 26 : Schéma des processus se déroulant lors de la synthèse de nanoparticules de Fast HABI par ablation laser et re-précipitation.

2.3.2] Complexes inorganiques pour la conversion de l'énergie solaire :

Collaborations: Dr. F. Odobel, Dr. M. Collomb, Dr. C. Daniel

Supports financiers: ANR Hétérocop, 1 Post-doctorant

Depuis 2009 dans le cadre d'une ANR blanche (25% de participation, 2009 – 2012) avec le Dr. Fabrice Odobel de Nantes Ceisam (porteur), je me suis intéressé avec un post doctorant (Dr. M. Rebarsz, oct. 2010 – oct 2011) à caractériser des nouveaux complexes hétéroleptiques de cuivre pour la conversion de l'énergie solaire. L'enjeu de ce projet vise à démontrer la pertinence d'une nouvelle famille de complexes de cuivre pour la conversion de l'énergie solaire. Dans ce contexte, les complexes de ruthénium sont traditionnellement utilisés en dépit de la rareté et du prix élevé du ruthénium. La découverte de nouveaux matériaux bon marché et performants pour convertir l'énergie solaire, qui est abondante et inépuisable, ouvre de nouveaux horizons dans l'exploitation des énergies renouvelables. Plus précisément ces nouveaux matériaux entrent dans la fabrication de cellules photovoltaïques bas coût et de dispositifs photoélectrocatalytiques pour produire du carburant (hydrogène) à partir uniquement d'eau et d'énergie solaire. Nous avons caractérisé les propriétés photo-physiques de nouvelles triades et dyades linéaires organisées autour d'un complexe de cuivre(I) hétéroleptique avec des ligands accepteurs (A) et donneurs d'électrons (D). Le choix des complexes de Cu(I) pour la synthèse des dyades et triades est gouverné par l'optimisation du temps de formation de l'état MLCT (metal to ligand charge transfer), de son temps de vie de luminescence (le plus long possible) et de son spectre d'absorption (le plus intense possible dans le spectre visible). L'intérêt du cuivre est son abondance par rapport au ruthénium et la possibilité de réaliser des dyades et triades linéaires. Différents complexes hétéroleptiques de

Cu(I) ont été étudiés par absorption transitoire nanoseconde et absorption transitoire femtoseconde pour choisir le bon complexe [MS 45 Citation 29], c'est-à-dire avec un temps de vie maximal de l'état MLCT. Le choix s'est porté sur les complexes de Cu(I) possédant des groupements phényle-imidazole par rapport aux complexes dipyrido-phénazine qui présentent un temps de vie de l'état MLCT de 50 ns pour le premier et de moins de 2 ns pour le deuxième (Figure 27).

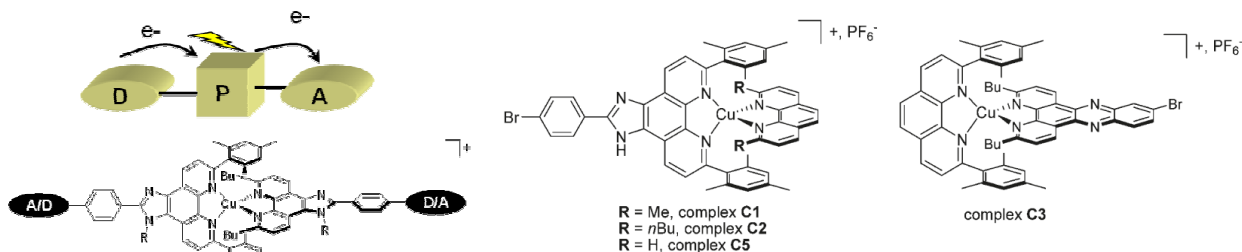


Figure 27 : Structures des dyades et des triade synthétisées.

Deux dyades comportant un naphthalène bis imide (NBI), en tant qu'accepteur d'électron, ont été préparées et étudiées (D1 et D2). Dans la dyade D1, l'excitation directe dans la bande de transfert de charge du métal vers le ligand (bande MLCT) ne conduit pas à un transfert d'électron vers le NBI en raison d'une trop grande distance. Par contre, l'excitation directe du NBI (UV à 355 nm) conduit à la formation d'un état à charges séparées selon un processus en cascade, démarrant par l'oxydation du groupe imidazole suivi d'un transfert de lacune ultrarapide pour donner le Cu(II). Il en résulte un état à charges séparées de durée de vie de 45 ns (Figure 3). Lorsque la distance est plus courte (dyade D2), l'excitation visible de la bande MLCT conduit à la formation directe du radical anion (maxima à 475 nm et 608 nm, Figure 28) de NBI en 135 ps (contre 240 fs pour une excitation directe du NBI) mais elle implique une recombinaison de charge plus rapide, d'environ 1.5 ns (Figure 28). Les spectres et profils de concentrations (rouge, Figure 28) ont été obtenus grâce à un traitement des données spectroscopiques par analyses multivariées (MCR-ALS).

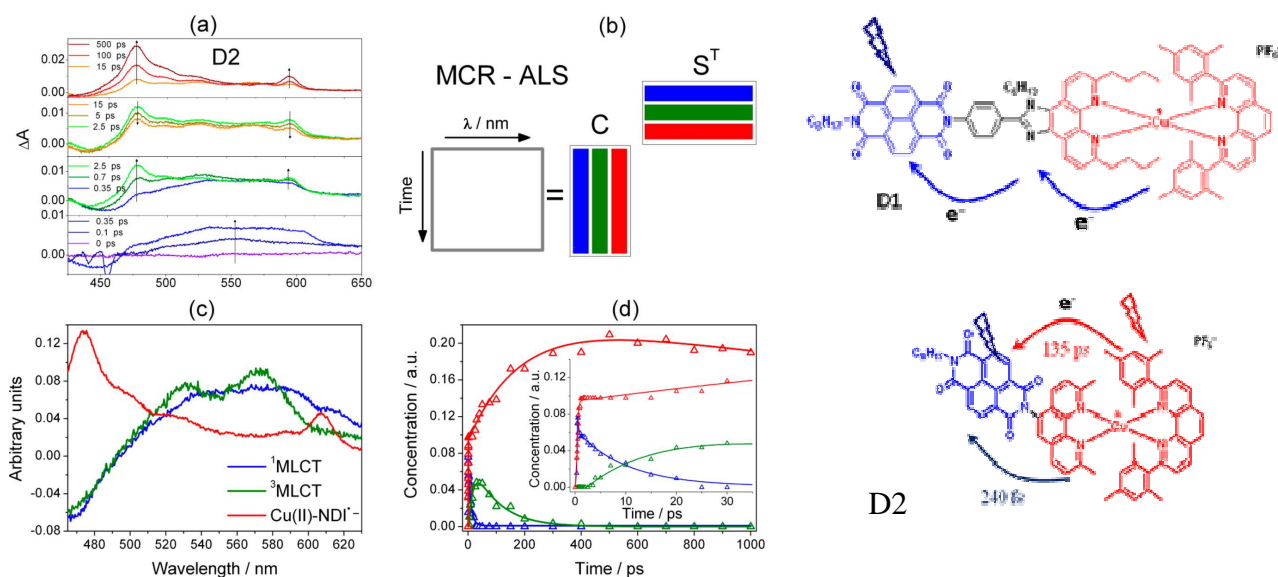


Figure 28 : Spectres d'absorption transitoire entre 0 et 300 ps de D2 après une excitation à 400 nm et profils temporels de concentration (entre 0 et 20 ps) et spectres associés obtenus par une analyse MCR-ALS. Structure des dyades D1 et D2.

En outre, il a été montré que l'excitation du complexe de cuivre (MLCT à 460 nm) dans la triade T induit un premier transfert d'électron vers le naphthalène bis imide (NBI) suivi d'un transfert de lacune du Cu(II) vers le ferrocène pour aboutir à un état à charges séparées (ferrocénium/NBI réduit) dont la durée de vie était de 34 ns dans l'acétonitrile (Figure 29). Cette durée de vie est augmentée d'un facteur 20 par rapport à celle obtenue dans la dyade D2 (complexe Cu(II)/NBI réduit).

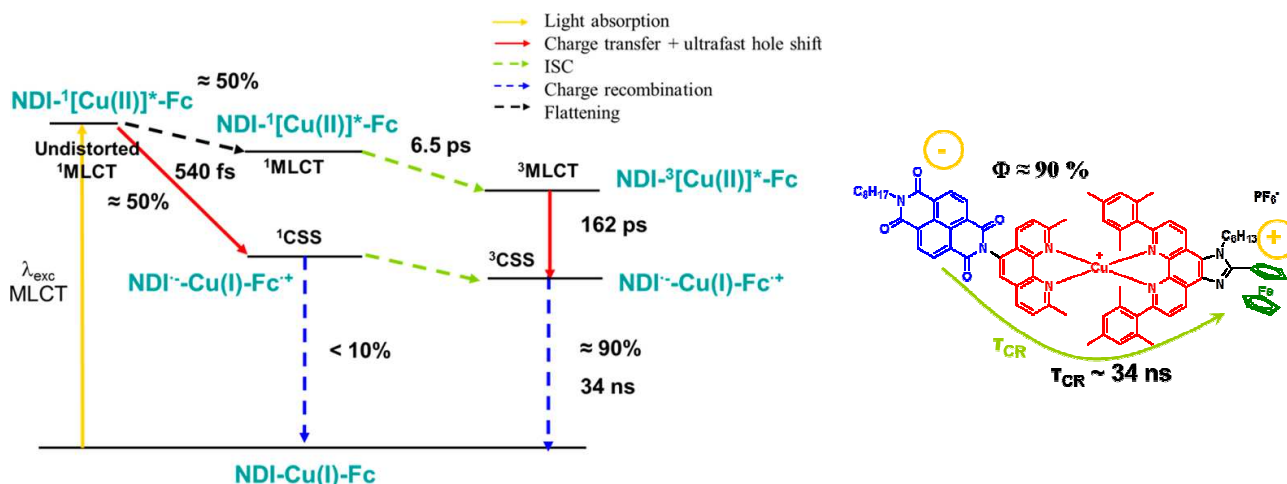


Figure 29 : Photoreactivité de T. Structure de T.

Dans le cadre de cette ANR j'ai aussi travaillé sur des systèmes moléculaires pour réaliser la photo-production d'hydrogène à partir de photocathodes de NiO. Nous avons réalisé des mesures par spectroscopie d'absorption transitoire pour décrire le mécanisme photo-catalytique de formation de dihydrogène de nouveaux complexes de ruthénium et de rhodium (Grenoble Dr. Marie-Noëlle Collomb) [MS 51 Citation 21]. Suite à l'ANR Heterocop j'ai continué à collaborer avec la Dr. Marie-Noëlle Collomb sur le mécanisme photo-catalytique de formation de dihydrogène (Figure 30). Ma contribution aux différents travaux est la mesure des temps de vie de l'état triplet et des radicaux par absorption transitoire nanoseconde et l'analyse des résultats [MS 63 Citation 26, MS 72 Citation 5, MS 75 Citation 0]

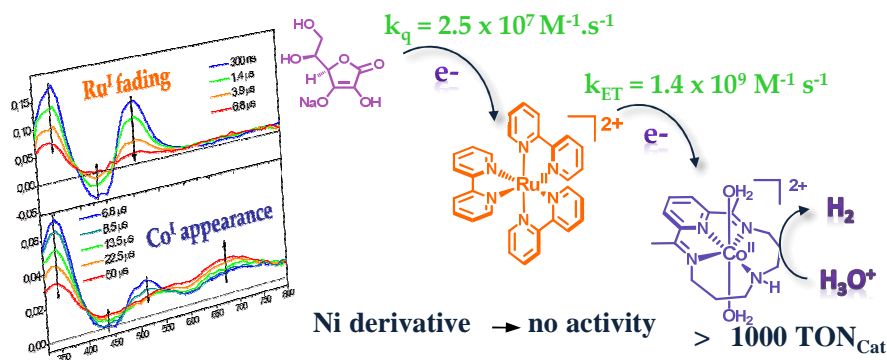


Figure 30 : Exemple d'étude de réaction photo-catalytique de formation de dihydrogène.

2.3.3] Spectroscopie IR pompe sonde femtoseconde

Collaboration: Pr. M. Platz (Ohio Univ.), Pr. C. Hadad (Ohio Univ.), Dr. G. Burdzinski (Poznan Univ.)

Supports financiers: PHC Polonium

Dans mon projet de recherche il était prévu de réaliser des études par spectroscopie d'absorption transitoire IR femtoseconde. Lors de mon arrivée au LASIR une expérience avait été mise en place par le Dr. G. Burdzinski. Ensuite une nouvelle salle a été complètement refaite pour déplacer l'expérience de spectroscopie IR pompe-sonde femtoseconde. J'ai déplacé le montage et acquis les compétences nécessaires pour réaliser mes propres expériences à travers une collaboration avec les Etats-Unis (Prof. M. Platz) et la Pologne (G. Burdzinski PHC Polonium) lors de mesures de photo-réactivité de composés à base de diazirine et diazo et la formation de carbènes, des réactions très importantes pour l'industrie chimique, la biologie, la synthèse organique et la catalyse. Nous avons pu caractériser les différentes voies de désactivation de différentes diazirines et la formations de différentes carbènes (Figure 31). [MS 28 Citation 19, MS 30 Citation 9, MS 34 Citation 13, MS 41 Citation 17, MS 46 Citation 7, MS 52 Citation 1]. Malheureusement il faut aussi mentionner qu'il y a eu un incendie en 2010 et l'expérience IR femtoseconde a été détruite. J'ai réussi en même temps à avoir des financements pour construire des expériences de spectroscopie de fluorescence de molécules uniques (projet PIR femtonanoscopie). J'ai donc décidé de me concentrer sur ce projet et réaliser les expériences IR fs en sein de laboratoires étrangers avec qui je collabore.

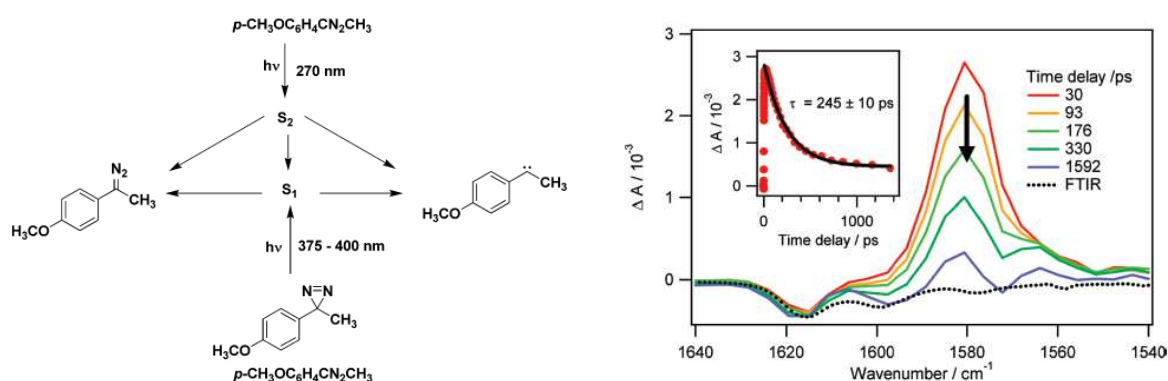


Figure 31 : Schéma réactionnel des différents chemins de désactivation de l'état excité de la *para*-methoxy-3-phenyl-3-methyl diazirine et spectre d'absorption transitoire IR de l'état singulet absorbant à 1580 cm^{-1} .

2.3.4] Bioluminescence

Collaborations : Pr. P. Naumov (New York State Univ.), Pr. L. Hintermann (Ohio Univ.), Dr. P. Didier (Unistra)

Supports financiers : HFSP, 1 post doctorant

En 2011 avec le Pr. Pance Naumov (Université d'Osaka, investigateur principal), le Dr. Lukas Hintermann (Université Technique de Munich) et le Dr. Pascal Didier (Université de Strasbourg) nous avons réussi à obtenir un projet jeune chercheur « Human Frontier Science Program Young Investigators Grant » sur l'étude des états excités responsable de la bioluminescence des lucioles. Comme d'autres organismes vivants, les lucioles sont des insectes qui possèdent la faculté d'émettre de la lumière visible par le biais d'une réaction chimique. C'est ce que l'on appelle la bioluminescence. Cette émission est générée par l'action d'une enzyme, la luciférase sur une molécule, la luciférine, en présence d'oxygène et d'ATP (adénosine-5'-triphosphate) pour former l'oxyluciférine avec un excès d'énergie qui se dissipe en émettant de la lumière. La bioluminescence des lucioles, dont le rendement quantique de luminescence (nombre de photon émis par réaction chimique) est le plus important parmi les organismes vivants, est utilisée dans de nombreuses applications en biochimie et dans le domaine biomédical. On peut citer le dosage de l'ATP, molécule qui fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme. La lumière émise par les lucioles, qui peut couvrir tout le domaine du spectre visible, dépend de l'environnement chimique direct autour de l'oxyluciférine : pH, polarité, ions complexant, interaction avec la luciférase... Malgré le caractère spectaculaire du phénomène de bioluminescence, et en dépit de nombreuses études déjà menées, on explique aujourd'hui encore difficilement ses origines précises. Le problème réside dans la méconnaissance et la complexité de la molécule d'oxyluciférine qui peut exister sous 6 formes différentes (2 groupements acido-basiques et 1 groupement céto-énolique) en fonction de l'environnement chimique (Figure 32a).³⁸

J'étais responsable des études de spectroscopie ultrarapide, des études vibrationnelles et des analyses de données avancées. Comme pour l'étude de SAOH et l'utilisation de SAOMe, l'idée a été de synthétiser des molécules modèles de l'oxyluciférine pour lesquelles un groupement ou un équilibre pouvait être bloqué (Figure 31b). Une deuxième étape a consisté à suivre l'évolution des spectres d'absorbance en fonction du pH pour ces molécules modèles et pour l'oxyluciférine. La similitude des spectres observés rendant impossible la caractérisation directe des 6 espèces en mélange, une analyse globale des données recueillies dans les différentes expériences a été effectuée (Figure 31c). Cette approche multi-expérience a permis d'extraire la contribution de chacune des espèces et nous avons pu montrer pour la première fois qu'en solution aqueuse à pH 6 la forme cétone co-existait avec la forme énol (33%-67%, Figure 31d). Ce résultat nous a permis de comprendre la grande disparité des valeurs de pKa publiées dans la littérature, en effet la plupart des études ont considéré qu'à pH acide-neutre, seule la forme énol existait. Nous avons aussi

confirmé l'existence des formes cétones par spectroscopie IR dans l'acétonitrile (MS 65 Citation 1). Nous avons pu déterminer précisément le pKa des différentes formes en solution aqueuses et nos résultats remettent en cause certaines interprétations proposées pour décrire le mécanisme global de la bioluminescence. [MS 58 Citation 16, couverture]

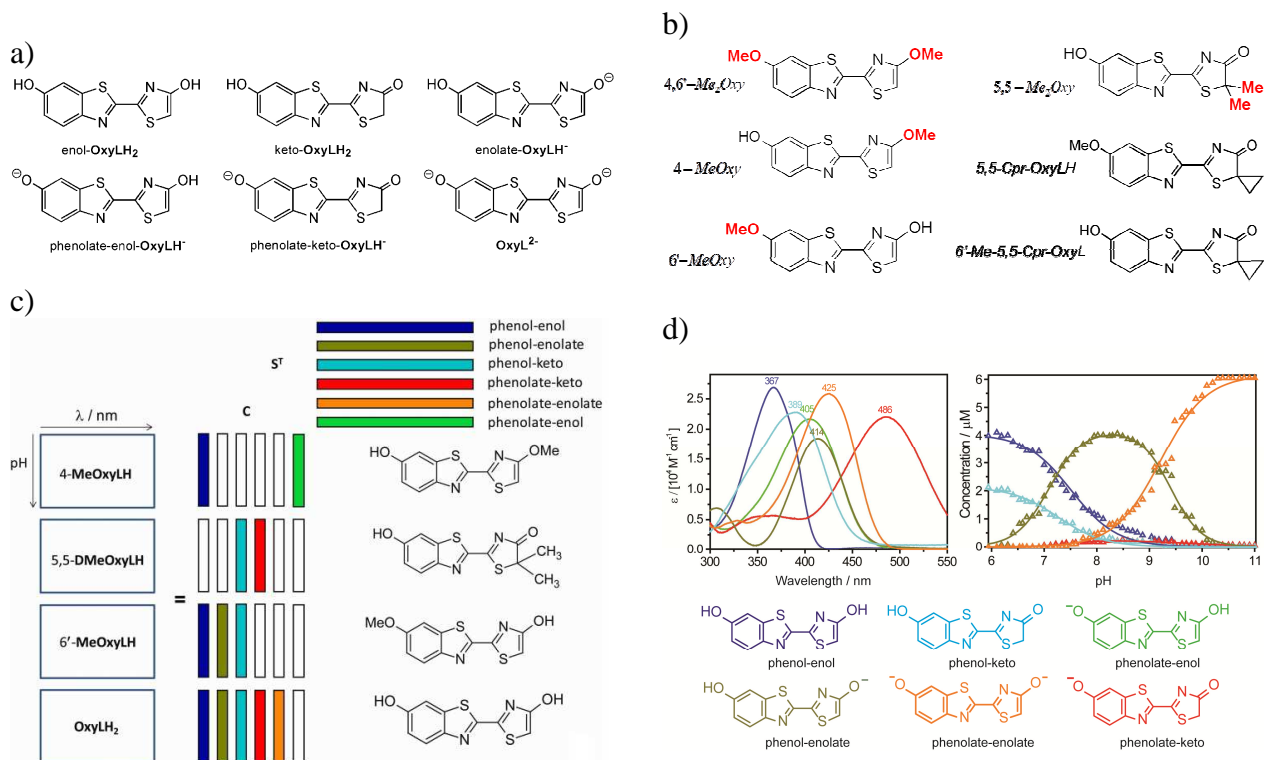


Figure 31 : a) 6 formes différentes de l'oxyluciférine. b) Molécules modèles pour lesquels un site acido-basique ou céto-énolique est bloqué. c) Analyse multivariée des spectres d'absorbances des différentes molécules en fonction du pH. d) Profils de concentration et spectres associés en fonction du pH des différentes formes de l'oxyluciférine.

Une deuxième étape a consisté à suivre l'évolution des spectres d'émission et les déclin de fluorescences des différentes molécules en fonction du pH et pour différentes longueurs d'onde d'excitation. L'oxyluciférine et les molécules considérées sont des photo-acides et nous avons dû utiliser les modèles d'Agmon³⁹ (modèle sphérique symétrique de diffusion pour le transfert de proton intermoléculaire) pour ajuster les déclin de fluorescence non exponentiels. L'analyse de tous les déclin et spectres d'émission nous a permis de déterminer les spectres de luminescences de chaque espèce, le pKa* pour les photo-acides et enfin d'établir un schéma réactionnel de désactivation après l'excitation des formes énol et cétone de l'oxyluciférine [MS 69 Citation 6]. Des études récentes mentionnaient que les spectres de luminescence obtenus à partir de la réaction de bioluminescence de la luciférine et ceux obtenus directement par excitation de l'oxyluciférine étaient différents sachant que dans le dernier cas on ne pouvait pas obtenir l'émission de la forme phénolate-cétone (à 640 nm), celle qui est à l'origine de la couleur des lucioles.⁴⁰ Notre étude a permis de montrer que cette émission peut aussi être observée en choisissant correctement le pH et la longueur d'onde d'excitation. Un autre paramètre est que la phénolate-cétone formée lors de l'oxydation de la luciférine pouvait conduire par tautomérisation et transfert de proton

intermoléculaire à la forme dianionique.⁴¹ Notre étude a déterminé que l'émission de la forme phénolate-cétone étant à 640 nm et celle de la forme dianionique à 539 nm, l'écart d'énergie ne permet pas d'avoir de tautomérisation à l'état excité.

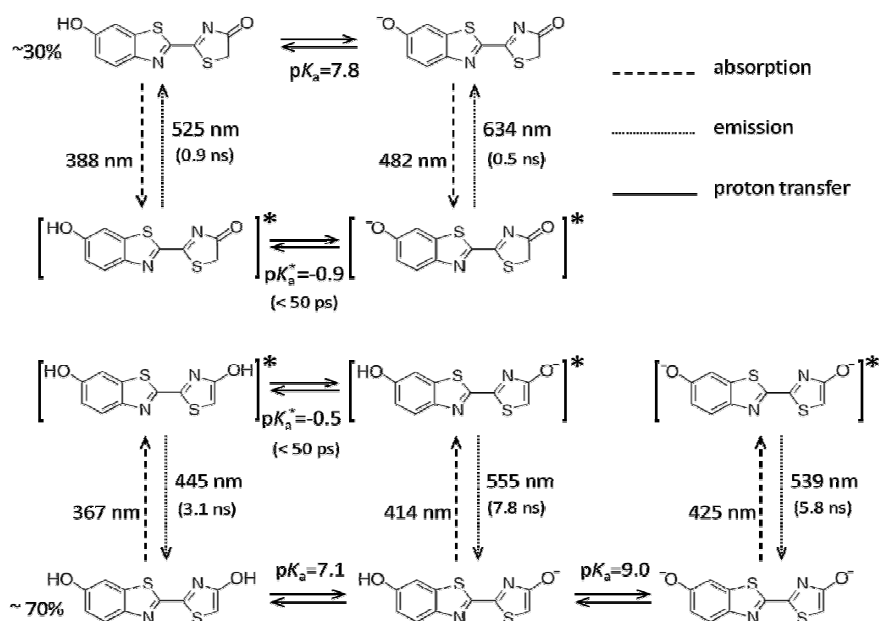


Figure 32 : Photodynamique de l'oxyluciférine en solution aqueuse.

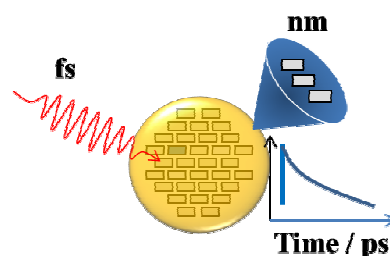
Au cours du projet nous avons réalisé une avancée importante dans le décryptage de la bioluminescence des lucioles en isolant pour la première fois les différentes formes moléculaires impliquées dans ce processus et en décrivant leurs spectres d'absorption, d'émission et leur dynamique. J'ai aussi développé une nouvelle collaboration avec le Professeur Hotta (Yamagata University) pour obtenir la luciférase de lucioles japonaises. Le projet s'est terminé en 2014, il a donné lieu à 8 articles (nous avons participé à 3 articles [MS 58 Citation 16 couverture & correspondant auteur, MS 65 Citation 1, MS 69 Citation 6 correspondant auteur]) et un article « success stories » dans le site web de l'HFSP (*Guiding light: the mysteries of firefly bioluminescence unfold*, <http://www.hfsp.org/frontier-science/hfsp-success-stories/guiding-light-mysteries-firefly-bioluminescence-unfold>)

3. Projets de recherche

Projets de recherche au LASIR: 2015 – 2020

Introduction

Les projets de recherche pour les 4 prochaines années ont mûri depuis quelques années. Depuis mon arrivée au LASIR et mon expérience en post-doctorat, il m'a semblé intéressant de développer la microscopie de fluorescence de molécules uniques. En thèse, je me suis formé à la spectroscopie femtoseconde et en post-doctorat à la spectroscopie de molécules uniques. Il existe des techniques qui ont de meilleures résolutions spatiale ou temporelle (attoseconde ou microscope électronique) mais elles ne sont pas souvent utilisables sur des matériaux organiques ou des études de cellules *in vivo*. La microscopie de fluorescence joue un rôle prépondérant dans le domaine des sciences de la vie sachant qu'il est désormais possible de suivre une molécule fluorescente unique. Qui plus est, de nouvelles techniques permettent d'obtenir des résolutions en dessous de la diffraction de la lumière, de l'ordre de quelques nanomètres. Ces dernières techniques demandent l'utilisation de nouvelles sondes (molécules photo-commutables ou nanoparticules) dont les propriétés photophysiques conditionnent les performances de résolutions spatiale et temporelle. Les processus photo-dynamiques de ces nouvelles sondes sont inhomogènes au niveau nanométrique et se déroulent à des échelles de temps allant de la femtoseconde jusqu'à quelques nanosecondes. **Mon ambition est de construire une expérience optique qui allierait une super-résolution spatiale et temporelle, c'est-à-dire quelques dizaines de nanomètres et une centaine de femtoseconde, pour pouvoir sonder la photophysique des matériaux.**

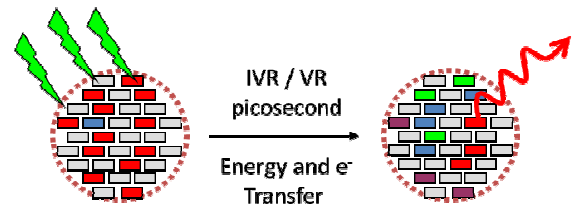


Pour réaliser ce projet c'est donc tout naturellement que j'ai décidé de continuer à collaborer avec le Pr. J. Hofkens. Nous avons commencé avec un projet Hubert Curien Tournesol France – Belgique (Pr. J. Hofkens) 2009-2010, « *Exploring the dynamics and the mechanism of new photo-switchable fluorescent systems* ». Le projet que l'on avait soumis portait sur l'étude par des techniques spectroscopiques avancées (PALM microscopie, fluorescence up conversion ou absorption transitoire sous microscope) de nanoparticules organiques photo-commutables (synthétisées par l'équipe du Pr. K. Nakatani, PPSM, ENS Cachan) et de nouvelles protéines fluorescentes (Pr. J. Hofkens, KULeuven). Ce premier projet a permis de commencer à participer au développement de nouvelles techniques super-résolues à Leuven et à l'étude de protéines fluorescentes photo-commutables. En 2010 j'ai été lauréat d'un Programme Interdisciplinaire CNRS Interface Physique Chimie Biologie Soutien à la prise de risque (50 kEuros). Le projet consistait à développer avec l'aide du Pr. J. Hofkens un nouveau microscope de fluorescence STED combiné à une détection spectrale de fluorescence femtoseconde (Kerr-gated) pour réaliser des études de spectroscopie ultra-rapide résolue spatialement de nouvelles protéines photo-commutables et de nanoparticules organiques. Soutenu par la région et le laboratoire j'ai pu

construire un microscope confocal équipé d'une table piézométrique, d'une photodiode à avalanche (APD) (résolution 50 ps) avec une carte de comptage de photon (picoquant). Nous devions ensuite utiliser le laser femtoseconde de la chaîne IR mais tout fut stoppé par l'incendie. C'est ensuite un projet interdisciplinaire de la Région Nord-Pas de Calais (2011- 2012): « *Microscopie de fluorescence de molécules uniques pour l'étude de nouveaux matériaux innovants* » (15 kEuros) qui m'a permis d'acheter tout d'abord une nouvelle source laser (diode laser à 470 nm, 8 MHz, 30 ps) pour commencer à réaliser des expériences de spectroscopie de fluorescence de particules uniques. Ce projet proposait de développer une « plateforme » de microscopie de fluorescence de molécules uniques dans le cadre de l'Institut Chevreul de Lille 1: temps de vie de fluorescence et imagerie de microscopie de fluorescence de molécules uniques pour caractériser les nouveaux matériaux synthétisés au sein de l'Institut. Nous avons aussi décidé de continuer à travailler sur ce projet avec le Pr. Hofkens dans le cadre d'un PICS : « *Spectroscopie ultrarapide résolue spatialement de nouveaux matériaux innovants* ». Dans le cadre de ce projet, je me suis intéressé aux différents mécanismes de nouveaux matériaux commutables utilisés en imagerie optique, LED ou en délivrance ciblée de molécules : zéolithe luminescente (LPS), protéines fluorescentes et nanoparticules organiques photo-commutables (PPSM), micelles et polymères multi-stimulables (thermiquement et électriquement, UMET). Le bilan du projet PICS a permis de fixer les orientations des recherches futures.

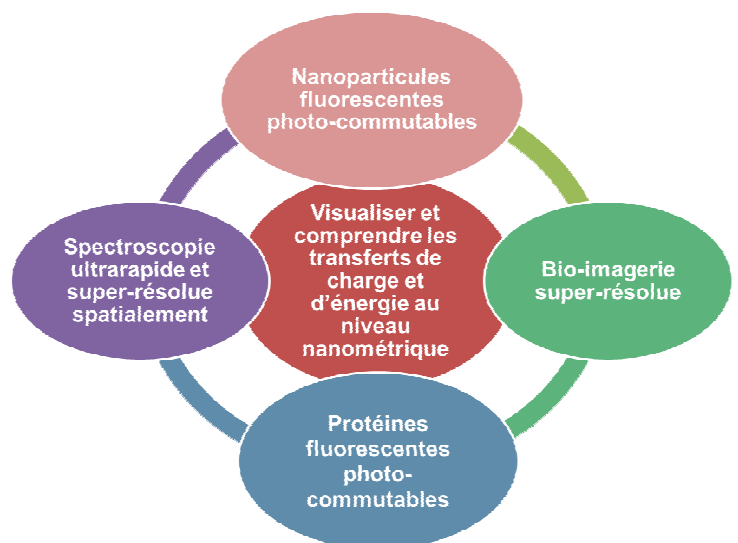
- a) C'est au cours de ce projet PICS que nous avons commencé à travailler sur le développement de nouvelles méthodes d'analyse de données pour traiter les images obtenus en imagerie de microscopie de fluorescence champ large super-résolue. Nous avons pu cibler le problème : les techniques classiques travaillent avec une faible densité d'émetteurs actifs par image ce qui limite la qualité des images reconstruites. Une première méthode a été développée qui utilise des matrices de similarité et dissimilarité pour améliorer le contraste en imagerie de super-résolution. Cette nouvelle méthode (MAPPIX, Mapping Pixel Dissimilarity [MS 71 Citation 1]) permet de travailler dans des conditions inhomogènes de sondes fluorescentes, une faible et une forte densité d'émetteurs, faible rapport signal sur bruit... Les premiers résultats nous ont décidés de continuer à travailler sur le sujet, développer de nouvelles méthodes permettant de travailler sur des images ayant une forte densité d'émetteurs actifs dans un volume limité par la diffraction. De mon côté le but est de développer des expériences de microscopie champ large super-résolue.
- b) Nous avons aussi continué les études sur les protéines photo-commutables. La photo-dynamique de protéines photo-commutables a été étudiée par spectroscopie femtoseconde et nanoseconde. Nous avons pu montrer pour la première fois des dynamiques (dépendantes en D₂O) aux échelles de temps microseconde et assigner clairement les premières étapes aux échelles femtosecondes. Différentes protéines ont été étudiées, photo-commutables (Irisfp [MS 73 Citation 0] ou Kaede [MS 64 Citation 3]) ou photo-réversible (rsegfp2 ou Dronpa [MS 48 Citation 32]). Même si de nombreuses équipes travaillaient sur le sujet, il restait encore beaucoup de questionnement sur la photo-dynamique des protéines photo-commutables

(espèces intermédiaires, influence de la cage protéiniques sur les propriétés de photo-commutation...). C'est donc naturellement que j'ai décidé de continuer à travailler sur les protéines fluorescentes.



c) Dans le cadre du PICS nous avons cherché à obtenir de nouvelles nanoparticules fluorescentes pour l'imagerie de fluorescence super-résolue. Les nanoparticules organiques luminescentes sont des composés d'avenir mais leur utilisation est limitée par une méconnaissance de leur luminescence, intrinsèquement plus complexe puisqu'inhomogène au niveau nanométrique (surface / volume) et se déroulant à l'échelle des temps femtosecondes (migration de l'énergie par homo-FRET, annihilation singulet-singulet, excimère...). Ont été ciblées plus précisément des nanoparticules organiques de molécules fluorescentes de type rylènes et des molécules photochromes d'hexaarylbiimidazole dont la fluorescence peut être photo-commutée (collaboration avec le Japon, Pr. J. Abe). Pour obtenir une compréhension totale de la réponse photo-induite au sein des nanoparticules, des mesures d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible ont permis de montrer pour des nanoparticules à bases de pérylène diimide qu'il existait un grand nombre de processus qui contrôlent leur émission en fonction du nombre de molécules excitées au sein des nanoparticules et de l'environnement (présence de surfactant). Il a été également montré récemment que le contrôle du nombre de fluorophores excités au sein des nanoparticules organiques permet d'obtenir des propriétés de clignotement. La finalité du projet était d'utiliser les nanoparticules adéquates pour réaliser des images de microscopie de fluorescence haute résolution. La compréhension de la photo-dynamique au sein des nanoparticules organiques demande de bien comprendre les effets coopératifs et multiphotoniques. Pour mieux appréhender cette problématique, j'ai travaillé avec le Professeur H. Miyasaka dans le cadre d'un PRC CNRS-JSPS (2012-2013) « *New Functionalities in Photochromic Molecular Systems through the Cooperative Effects and Multiphoton Processes* » et co-déposé un LIA 2017-2020 « *Nano-synergetics* » sur la compréhension de la photo-dynamique des nanoparticules organiques.

Ces thèmes sont le cœur de mes projets pour les 5 prochaines années : développement de nouvelles microscopies super-résolues, étude de protéines et nanoparticules fluorescentes photo-commutables pour la bio-imagerie super-résolue. Dans la suite je vais les développer plus précisément (résultats intermédiaires, projets futurs).



3.1] Spectroscopie ultrarapide et super-résolue spatialement :

Le développement d'un nouveau microscope permettant de caractériser la luminescence avec une résolution temporelle de quelques centaines de femtoseconde (fluorescence up conversion et Kerr gate) combinée à une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètre (microscope STED et RESOLFT) correspond à l'objectif 1 de l'ANR Ultrafast Nanoscopy.

2014-2019: Lauréat d'une ANR JCJC, Appel Générique 2014 / Défi Sociétal 3.3 "Stimulate industrial revival" 3.3.5 "Contribution of nanosciences and nanotechnologies to functional materials and biotechnologies": Understanding energy and charge carrier dynamics in fluorescent organic nanoparticles: ultrafast and high resolution microscopy.

Montant alloué : 332160 €, 4 ans, Equipement: 183 k€, Post-doctorant (2 ans): 100 k€, Mission: 6 k€, Fonctionnement: 20 k€, Prestations de service:10 k€

Le but de ce projet est de comprendre et visualiser les transferts d'énergie et d'électrons au sein de nouvelles nanoparticules organiques fluorescentes (NPs) pour ensuite les utiliser en bio-imagerie de fluorescence super-résolue. Pour cela il est nécessaire de pouvoir caractériser la photo-dynamique ultra-rapide (femtoseconde) des molécules avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Les différents objectifs scientifiques du projet sont :

- Objectif 1 : le développement d'un nouveau microscope permettant de caractériser la luminescence avec une résolution temporelle de quelques centaines de femtosecondes jusqu'à la nanoseconde combinée à une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètre.
- Objectif 2 : la caractérisation (photo-dynamique fs-ns, spectroscopie de particules uniques et microscopie super-résolue) de nouvelles nanoparticules organiques fluorescentes photo-commutables.
- Objectif 3 : l'utilisation de ces nouvelles nanoparticules fluorescentes photo-commutables pour imager (super-résolution) des cellules.
- Objectif 4 : le développement de nouvelles méthodes d'analyse de données permettant i) d'extraire le maximum d'informations des mesures en spectroscopie ultrarapide et ii) d'obtenir des images super-résolues lorsque la densité des émetteurs est trop importante pour utiliser les techniques classiques.

Pour l'objectif 1, nous sommes partis d'une salle vide et suite à l'achat, dans le cadre du CPER, d'une chaîne laser MHz femtoseconde, avec l'aide des ingénieurs et des étudiants, j'ai construit une nouvelle expérience de spectroscopie de fluorescence de molécules / particules uniques (Figure 33).

Microscopie de fluorescence de molécules uniques : nous avons terminé un premier set up qui permet maintenant d'étudier une particule unique (résolution latérale 180 nm) et de mesurer son temps de vie (résolution 50 ps), mesure de coïncidence et polarisation. Nous avons aussi installé une caméra emICCD qui nous permet de réaliser des images de temps de vie de fluorescence avec une résolution temporelle de 400 ps et de mesurer les spectres de nanoparticules uniques avec une résolution temporelle de 400 ps. Nous pouvons utiliser deux excitations fs dont le délai entre chaque impulsion est contrôlé (fs) à l'aide d'une ligne à retard optique (Figure 33).

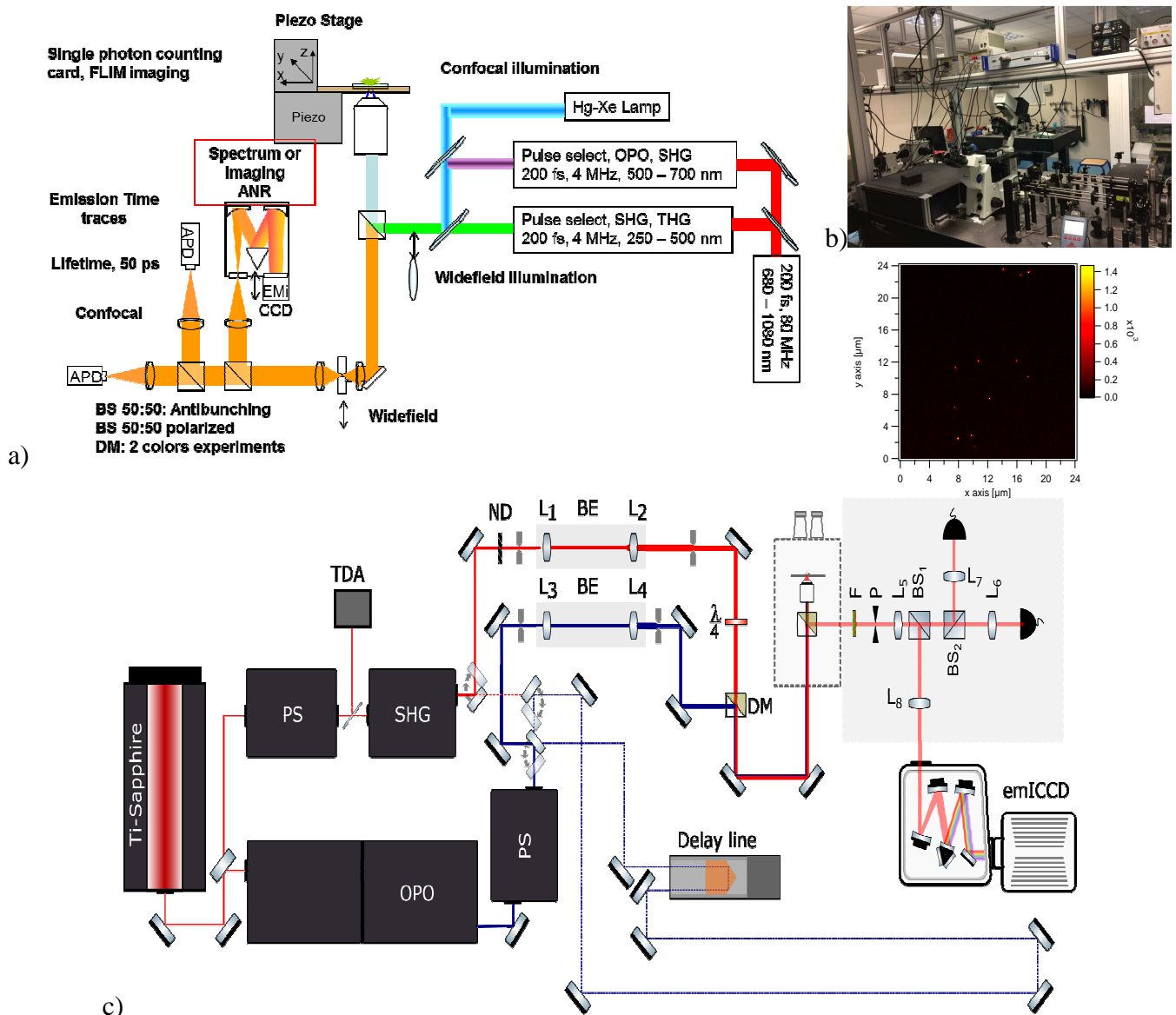


Figure 33 : a) Schéma du nouveau montage de spectroscopie de molécules uniques construit au laboratoire. b) Image de particules d'or et photographie de la salle. c) Montage détaillé de l'expérience.

Microscopie de fluorescence femtoseconde : Les mesures de déclins de fluorescence en microscopie se font habituellement par comptage de photons uniques car cette technique permet d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit en utilisant des photodiodes à avalanche. Néanmoins l'électronique inhérente à cette technique limite la mesure des déclins à quelques dizaines de

picosecondes. Le principe de la mesure de fluorescence femtoseconde est le même qu'en absorption transitoire femtoseconde pompe-sonde. On transforme le problème de résolution temporelle (impossible à résoudre électroniquement) en un problème d'espace en utilisant deux impulsions laser (lecture et excitation) caractérisées par un certain retard temporel τ . Une différence de chemin optique de quelques micromètres entre les deux impulsions, facilement réalisable avec un retard mécanique, permet de contrôler au dixième de femtoseconde près l'écart temporel entre les deux impulsions. Le principe est alors de synchroniser une « porte » de lecture de la fluorescence créée par l'impulsion excitatrice et de pouvoir varier le retard entre lecture et excitation. En utilisant une impulsion laser de lecture possédant une largeur de quelques femtosecondes, il est en principe possible d'obtenir une porte dont la durée d'ouverture est égale à la durée de l'impulsion de lecture. En faisant varier le retard, on reconstruit alors la cinétique de fluorescence avec une résolution femtoseconde. Deux techniques ont montré récemment leur potentiel en microscopie, la stratégie se base sur un phénomène non linéaire pour découper temporellement le signal de fluorescence. La première technique est la fluorescence up-conversion : la porte optique est réalisée par addition des fréquences de l'impulsion de fluorescence et de l'impulsion porte (généralement l'impulsion du fondamental du laser femtoseconde) dans un cristal possédant une non linéarité d'ordre 2. Une impulsion somme de fréquence est créée proportionnelle à l'intensité de fluorescence. Fujino et al. ont montré qu'il était possible d'atteindre une résolution de 500 fs en combinant une détection de fluorescence up-conversion et un microscope inversé classique avec un objectif à immersion d'ouverture numérique 1.3.⁴² Néanmoins Le principal désavantage de la technique up-conversion est la condition d'accord de phase qui implique que l'on ne mesure qu'une seule composante spectrale du déclin de fluorescence. Il est alors nécessaire de tourner le cristal doubleur et de répéter l'expérience pour obtenir tout le spectre de fluorescence. La deuxième technique est l'utilisation d'une porte à effet Kerr optique (« Kerr gated ») : la porte optique est obtenue en utilisant des effets polarimétriques cohérents non linéaire d'ordre 3. La fluorescence excitée par l'impulsion pompe est collimatée, polarisée linéairement et focalisée sur un milieu transparent et isotrope à fort $\chi^{(3)}$. L'impulsion « porte » (impulsion fondamentale du laser) est polarisée à 45° et superposée spatialement à la fluorescence. L'interaction nonlinéaire dans le milieu provoque une rotation du plan de polarisation de l'impulsion de fluorescence seulement pendant la superposition temporelle avec la porte. En analysant le faisceau de fluorescence avec un analyseur parfaitement croisé, on obtient un échantillonnage de la fluorescence de durée équivalente à l'impulsion de porte. L'avantage de cette technique est d'une part l'absence de condition d'accord de phase et d'autre part le fait que tout le spectre de fluorescence puisse être mesuré en le dispersant sur un spectromètre sans avoir besoin de tourner un cristal non linéaire comme dans le cas de l'up-conversion. Les nouvelles techniques utilisent des matériaux qui permettent d'optimiser le problème de dispersion et d'élargissement de l'impulsion lors du passage à travers les matériaux tels que les polariseurs. En 2008 le groupe du Pr. Piotrowiak a développé une technique de microscopie de fluorescence femtoseconde « Kerr-gated » en utilisant des objectifs Cassegrain, un polariseur le plus fin possible et un verre de quartz de 0.5 mm d'épaisseur comme milieu Kerr.⁴³ En 2009 il a montré

qu'il était possible de caractériser une luminescence et un déplacement de charges de 100 fs au niveau de nanoparticules de CdSSe.⁴⁴

Une résolution de 500 fs étant suffisante pour les expériences que j'envisage, j'ai donc décidé de travailler sans objectif Cassegrain et sans optique de compensation de la dispersion. Une autre difficulté vient du temps de balayage de l'échantillon et du temps d'acquisition du spectre pour un retard fixé de l'ouverture de la porte Kerr : un temps d'acquisition trop long induira une photo-destruction probable de l'échantillon. J'ai donc décidé de travailler avec le laser MHz. N'ayant jamais réalisé de mesures de déclin de fluorescence femtoseconde, nous avons commencé par construire (de zéro) une expérience de spectroscopie d'émission fs pour des échantillons en solution utilisant la technique d'up-conversion. Le laser MHz étant occupé par le développement du STED et de la microscopie de fluorescence de molécules uniques, nous avons réalisé cette expérience avec le laser femtoseconde kHz (Figure 34). La suite consistera à développer un montage Kerr pour le déplacer ensuite sur l'expérience sous microscope.

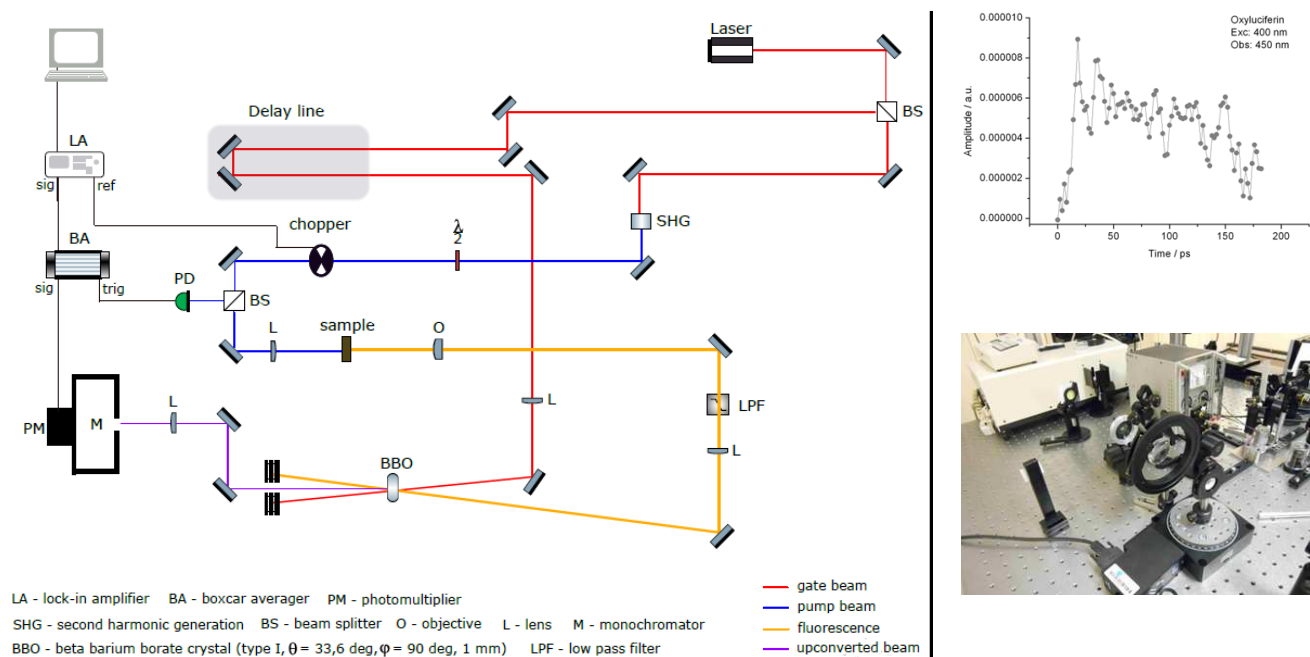


Figure 34 : Expérience de spectroscopie d'émission fs pour des échantillons en solution. Exemple de mesures et photographie de la salle.

Microscopie STED

La limitation spatiale due à la diffraction de la lumière a récemment trouvé plusieurs solutions avec plus particulièrement deux techniques: la microscopie STED (déplétion par émission stimulée, Prix Nobel 2014 S. Hell)⁴⁵ et la microscopie PALM (Photo-activation – Localisation – Microscopie, Prix Nobel 2014 Betzig).⁴⁶ Il n'est pas commode d'utiliser la microscopie PALM pour les mesures de spectroscopie ultra-rapide car celle-ci ne donne pas une image directe (mais par reconstruction). Il est donc préférable d'utiliser une microscopie de type STED car elle permet d'obtenir une image directement super-résolue (compatible avec le développement de la spectroscopie ultra-rapide) avec une résolution de quelques nanomètres en microscopie optique. Celle-ci (comme la microscopie

PALM) se base sur la transition entre deux états des marqueurs uniques (Prix Nobel 2014 W. E. Moerner), A, fluorescent et B, non fluorescent. Un premier faisceau (spot d'excitation) permet d'exciter les marqueurs dans l'état A, alors qu'un second faisceau de longueur d'onde différente, possédant une distribution d'intensité $I(x)$ telle que au centre, $I(x_0) = 0$ et $I(x_0 \pm \epsilon) > 0$ (faisceau « donut »), fait passer transitoirement les marqueurs de l'état A vers l'état B sauf au centre (spot de déplétion). L'observation de la fluorescence des marqueurs à l'état A sera alors possible seulement dans une région étroite, $x_0 \pm \Delta x/2$. Si le passage vers l'état non fluorescent est transitoire et complètement réversible, l'obtention d'une image est possible en balayant l'échantillon. Les calculs montrent que du fait de la non linéarité du phénomène, la saturation de la transition $A \rightarrow B$ permet d'obtenir une résolution qui s'écrit :

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha \sqrt{1 + \zeta}},$$

ζ étant le taux de saturation de la transition et est égale à $I/Isat$ ($Isat$ l'intensité pour avoir une déplétion de 50%). Dans le cas où $I \gg Isat$, $\Delta x \rightarrow 0$ ($Isat$ est généralement d'une centaine de milliwatts pour atteindre des résolutions d'une dizaine de nanomètres) et la résolution n'est désormais plus limitée par la diffraction de la lumière.⁴⁷ Dans le cas de la microscopie STED l'extinction de la fluorescence est réalisée par l'émission stimulée et peut être théoriquement utilisée pour tous les marqueurs par rapport à la microscopie PALM. Les marqueurs fluorescents (molécules organiques ou protéines) à l'état S_1 (état A, fluorescent) sont stimulés vers un état excité vibronique de l'état fondamental S_0 (état B, non fluorescent), qui se désexcite rapidement vers l'état fondamental en évitant la réexcitation par le même faisceau (transformation réversible). La réalisation expérimentale n'est pas si simple, car la résolution dépend de la qualité du donut, de la synchronisation et de l'alignement de 2 impulsions lasers dans un montage de microscopie confocale, de l'intensité $Isat$ (le choix des marqueurs fluorescents va aussi entrer en compte car la vitesse et le taux de saturation dépend de la photo-physique des fluorophores, la photo-stabilité est aussi souvent un problème sachant que $Isat$ atteint parfois le GW.cm^2), du taux de répétition, de la durée et de l'intensité des impulsions de déplétion et d'excitation. Enfin la microscopie STED est limitée par la vitesse de commutation et la relaxation dans les états fondamental et excité, ce qui limite intrinsèquement la résolution temporelle des déclins à quelques centaines de picosecondes.⁴⁸

Dans une première étape, nous sommes en train de réaliser un microscope 2D STED en utilisant une lame biréfringente de chez Abberior qui permet de conserver un faisceau gaussien pour la longueur d'onde d'excitation (640 nm) et d'obtenir un faisceau donut pour le faisceau STED (765 nm).⁴⁹ L'avantage est d'avoir les deux faisceaux pré-alignés. De plus, en insérant la lame biréfringente juste en dessous de l'objectif, le faisceau donut et le faisceau d'excitation sont créés au niveau de l'échantillon. Pour la première démonstration nous allons « copier » le système de picoquant (easy-STED) qui fibre les deux faisceaux et les injecte directement au sein du microscope confocal. Pour ne pas avoir de problème de photo-stabilité des sondes fluorescentes, nous allons tout d'abord utiliser un laser avec une largeur d'impulsion de 300 ps (Figure 35). Nous avons reçu toutes les optiques et le laser et nous sommes en train de réaliser les premières mesures. Le

microscope STED couplé à la caméra emICCD devrait nous permettre de réaliser des images super-résolues avec une information spectrale et temporelle pour chaque pixel. La limite sera le nombre de photons et le rapport signal sur bruit. Une publication récente a montré que ce type d'expériences est aussi développé par picoquant en utilisant des APD avec 16 pixels.

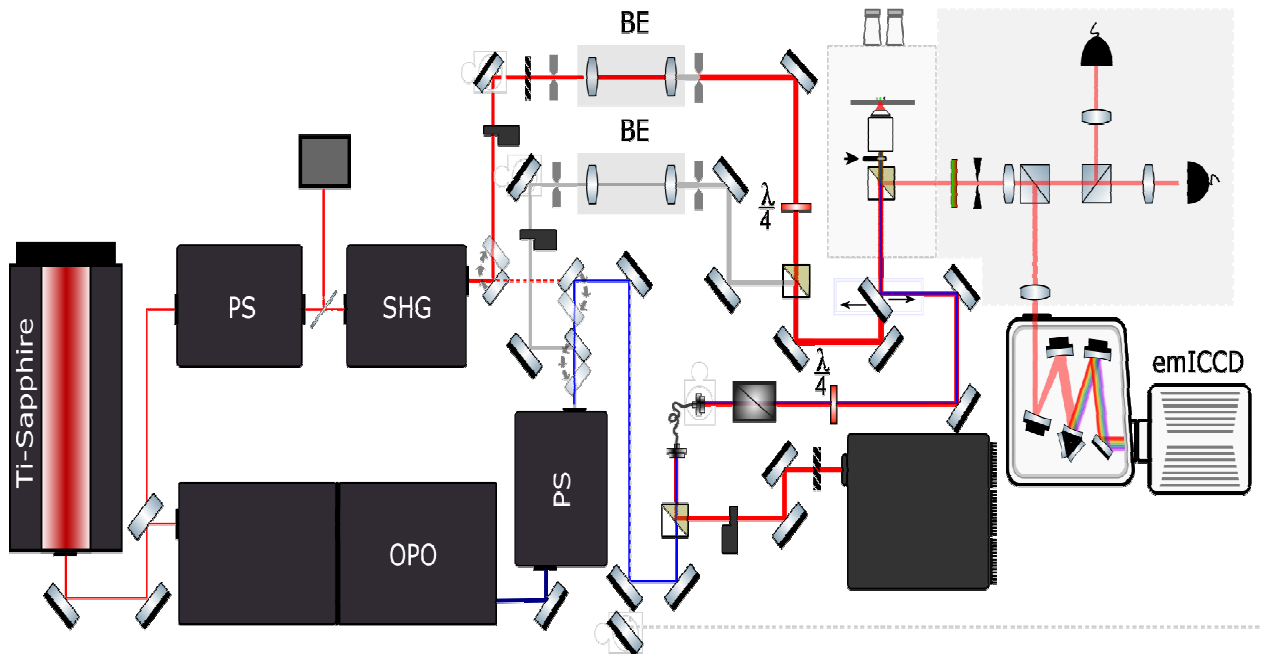


Figure 35 : Montage d'easy STED construit au laboratoire.

Microscopie fs RESOLFT

Le problème d'intensité de saturation (photo-stabilité) peut être résolu en considérant des molécules photo-commutables. Abberior vend des systèmes complets RESOLFT qui fonctionnent avec à la protéine fluorescente photo-réversible rsEGFP2.⁵⁰ Ce type de systèmes fonctionne avec trois faisceaux, un pour l'excitation « probe beam », un faisceau donut pour induire la photo-commutation vers l'état off « dump beam », un troisième faisceau pour faire revenir le système vers l'état on « reset beam ». J'avais travaillé en post-doctorat sur ce type de microscopie avec la protéine Dronpa [MS14 Citation 84]. Si l'on considère le problème de résolution temporelle mentionné ci-dessus, celui-ci ne peut être résolu qu'en considérant des molécules ou nanoparticules photo-commutables pour lesquelles on peut former l'état off en moins d'une picoseconde avec une probabilité proche de 100%. De plus, pour éviter d'utiliser un faisceau « reset », un retour thermique rapide de l'ordre de la milliseconde devrait nous permettre de balayer l'échantillon rapidement (Figure 36). **Il apparait clairement que ce sont les paramètres photophysiques de la sonde fluorescente photo-commutable qui vont conditionner la réussite de l'expérience.** Nous avons un candidat de choix avec les photochromes Fast HABI^{34b} (voir 2.3.1.2, figure 25) et nous avons montré la possibilité d'éteindre la fluorescence par FRET pour une molécule de Fast HABI – fluorescéine [MS 55 Citation 19]. Nous collaborons à la synthèse de nouvelles molécules à base de pérylène diimide ou térylène diimide (plus stable que la fluorescéine) et le contrôle précis du

faisceau donut par rapport au faisceau de sonde sera fait à l'aide d'une ligne à retard optique (Figure 33).

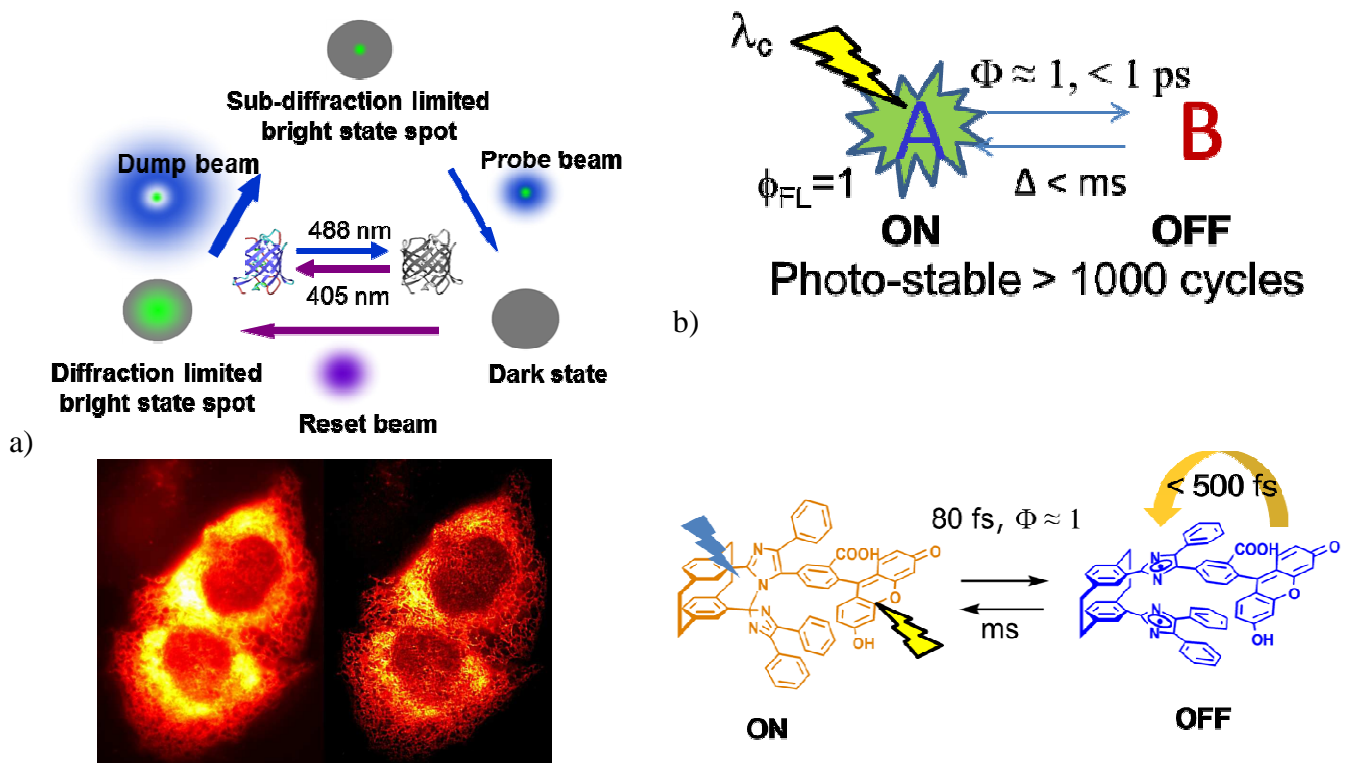


Figure 36 : b) Exemple de microscopie RESOLFT utilisant des protéines photo-réversibles [MS 14 Citation 84] et images RESOLFT utilisant la rsEGFP2⁵¹ b) Propriétés photo-physiques nécessaires pour réaliser de la microscopie fs RESOLFT et exemple de molécules [MS 55 Citation 19].

Ces différents montages expérimentaux vont nous permettre d'imager les transferts d'énergie au sein de nouvelles nanoparticules organiques fluorescentes sachant que leurs propriétés conditionnent l'obtention d'images super-résolues. Il est à noter aussi que nous avons obtenu un financement pour nous équiper d'un microscope de fluorescence champ large, avec une emCCD et une stabilisation en z contrôlée à 10 nm près.

Développement de nouvelles méthodes d'analyses de données :

Le but est de développer de nouvelles méthodes d'analyses de données permettant i) d'extraire le maximum d'informations des mesures en spectroscopie ultrarapide et ii) d'obtenir des images super-résolues lorsque la densité des émetteurs est trop importante pour utiliser les techniques classiques. Nous avons montré qu'une analyse multivariée et couplée (matrice augmentée) des données IR et UV-Visible fs permet d'obtenir des résultats plus robustes sur les états excités et sur leur dynamique (Figure 18). Nous avons aussi montré la possibilité d'utiliser une analyse multivariée pour extraire les spectres d'absorbance purs des NPs sans la contribution provenant de la diffusion (article soumis). Enfin deux nouvelles méthodes chimiométriques

(MAPping PIXel Dissimilarity et SParse Image DEconvolution and Reconstruction) ont été développées pour la microscopie super-résolue champ large permettant de travailler avec une grande densité de sondes fluorescentes actives par image [MS 74, Citation 1, SPIDER, MS 71 Citation 1 MAPPIX]. Ceci a permis d'obtenir des images super-résolues (50 nm) toutes les 0.5 s de mitochondries de cellules marquées par des protéines fluorescentes photo-commutables et de suivre leur dynamique. La suite est d'appliquer ces nouvelles méthodes aux images de cellules internalisées par nos NPs (cf 3.2), de développer de nouvelles méthodes pour analyser les images spectrales résolues dans le temps, et la bio-imagerie 3D super-résolues.

3.2] Nanoparticules fluorescentes photo-commutables pour la bio-imagerie :

Cette partie du projet est divisée en deux parties : l'étude de nanoparticules pures complètement organiques (objectifs 2 et 3 de mon ANR Ultrafast Nanoscopy) et l'étude des nanoparticules hybrides inorganiques – photochromes organiques.

NPs organiques fluorescentes.

Sachant qu'il existe des exemples récents de nanoparticules organiques fluorescentes dont la fluorescence peut être éteinte en contrôlant le packing et la migration d'énergie,⁵² nous avons tout d'abord décidé de caractériser les propriétés de fluorescence de NPs à bases de pérylène diimide (PDI, coll. T. Asahi Ehime Univ. [MS 19 Citation 18, MS 25 Citation 11]) synthétisées par précipitation et ablation laser. Nous avons synthétisé des nanoparticules de différentes cristallinités en changeant le solvant de re- précipitation (eau ou 40% ethanol + eau, Figure 37). Nous avons réalisé différentes études spectroscopiques : absorption transitoire femtoseconde en solution, émission de fluorescence en solution (angle magique et polarisation), spectroscopie de particules uniques déposées sur lamelle pour plusieurs puissances d'excitation. Les expériences en solution montrent l'existence de phénomènes d'annihilation singulet-singulet, de migration d'énergie par transfert d'énergie homo-FRET, de transfert d'électrons avec la formation de radicaux anioniques sur les échelles de temps picoseconde (en surface, la présence de surfactant empêche cette formation). Nous avons trouvé pour plus de 250 nanoparticules uniques, 4 temps de déclin contre 1 temps pour la molécule en solution (Figure 37). Nous avons aussi mis en évidence un clignotement des nanoparticules lorsque plusieurs molécules sont excitées au sein d'une même nanoparticule. L'interprétation globale des données est en cours (excimère, hétérogénéité...). Nous avons aussi commencé en collaboration (L. Heliot, Université Lille 1) l'injection des nanoparticules synthétisées dans un milieu cellulaire (HeLa). L'internalisation est très rapide et l'émission des nanoparticules est différente en fonction de sa localisation au sein de la cellule (cytosol, noyau).

Nous sommes en train d'essayer d'optimiser le microscope pour suivre cette dynamique rapide d'internalisation et étudier plus précisément les spectres des nanoparticules avec notre nouveau montage couplé à une caméra emICCD.

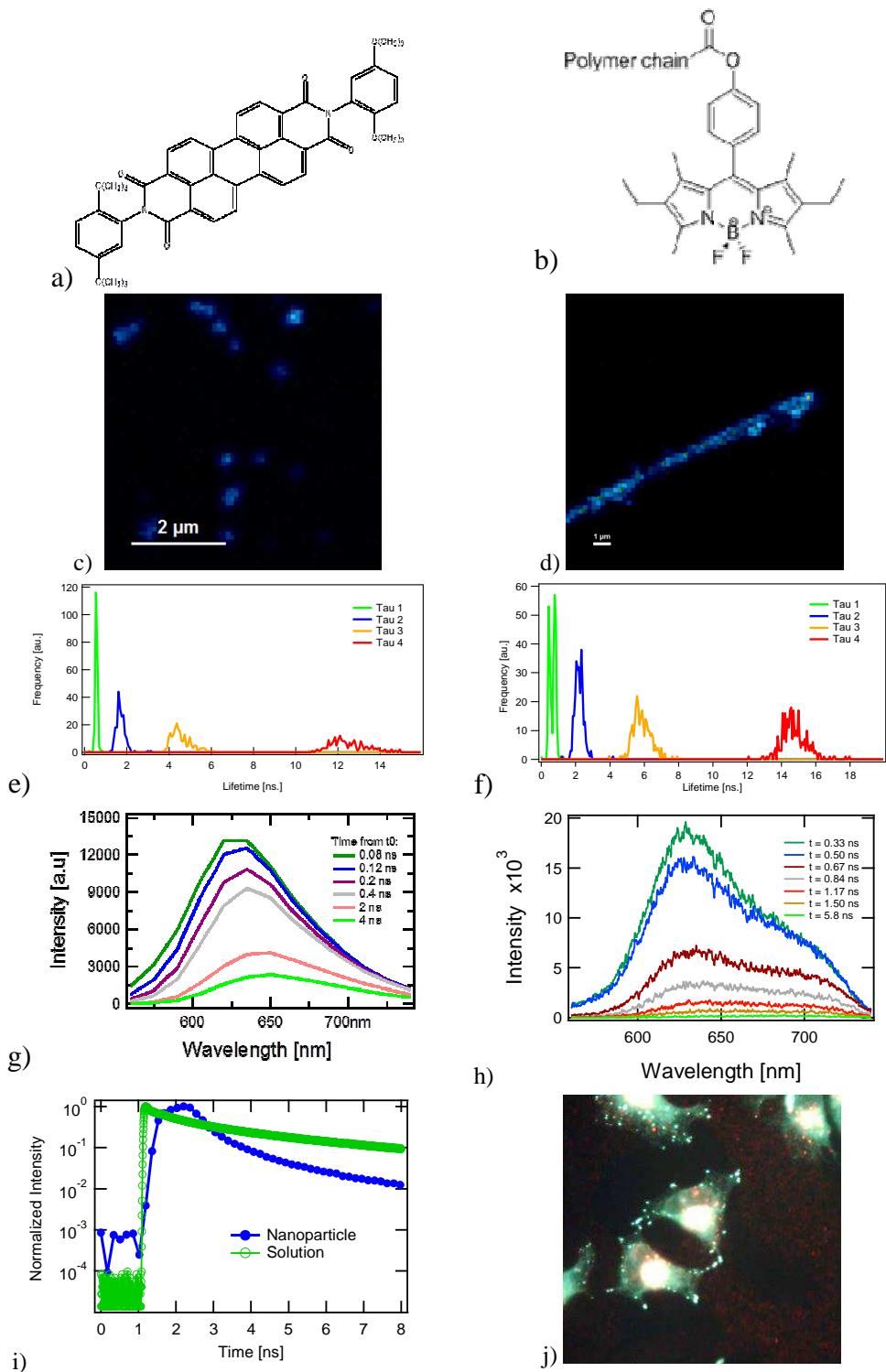


Figure 37 : a, b) Formule des molécules utilisées pour la synthèse des nanoparticules étudiées) Images de nanoparticules synthétisées en utilisant l'eau comme solvant pour la reprecipitation et d) un mélange eau – éthanol. e) Distribution des 4 temps de vie trouvés pour 250 nanoparticules de b) et f) 210 nanoparticules de d). g) Spectre d'émission de fluorescence résolue dans le temps entre 0 et 4 ns pour les nanoparticules b) dans l'eau et h) pour une nanoparticule (emICCD). i) Comparaison du déclin pour une mesure en solution et en spectroscopie de nanoparticules uniques (caméra). j) Imagerie de cellules HeLa internalisées par les nanoparticules c).

Nous avons réalisé des mesures similaires (spectroscopie femtoseconde en solution, spectroscopie de molécules uniques) sur de nouvelles nanoparticules à base de Bodipy (Figure 37b) qui possèdent une brillance 200 fois plus grande que des Qdots (Coll. G. Clavier ENS Cachan, R. Méallet Orsay Univ.).⁵³ Ces nouvelles NPs ont été injectées dans un milieu cellulaire et l'internalisation est très rapide. Comme pour les nanoparticules à base de rylène l'étape suivante est de déterminer leurs propriétés au sein des cellules pour obtenir des images super-résolues et pouvoir suivre la dynamique et la spécificité d'internalisation des nanoparticules.

Nous allons aussi travailler sur des nouvelles NPs à base de nouveaux photochromes fluorescents rapides (coll. J. Abe, Aoyama Gakuin Univ.) pour valider notre montage de RESOLFT femtoseconde.

Nanoparticules hybrides inorganiques - photochromes organiques

Les particules inorganiques dopées par des lanthanides présentent la particularité de pouvoir émettre un spectre discret jusque dans la partie bleue du spectre visible après avoir été excitées dans le proche infrarouge (upconverting nanoparticle = UCNP). Comme les tissus vivants absorbent peu dans ce domaine énergétique, ces particules sont particulièrement intéressantes pour des applications biologiques. En particulier, puisque les émissions de plus hautes énergies peuvent opérer la commutation du photochrome, les UCNPs qui sont naturellement peu scintillantes, peuvent le devenir lorsqu'elles sont couplées à ce dernier. Ainsi, la luminescence stable des UCNPs (dans le très proche IR) peut être utilisée de façon conventionnelle pour le suivi de particules uniques, et la luminescence scintillante (dans le visible) pour la super-résolution. Le défi technologique relevé par le projet ANR Blink (voir ci-dessous) porte précisément sur la modulation de la durée de vie de la luminescence à haute énergie de nanoparticules UCNPs par le biais de commutateurs moléculaires greffés à leur surface. Ces particules hybrides (nanohybrides) pourront être utilisées simultanément pour le suivi de particules uniques, et en super-résolution. Deux situations sont envisagées: a) Le scintillement est obtenu en pilotant la commutation du photochrome par deux irradiations externes spécifiques du colorant. b) La commutation du colorant est sensibilisée de façon « interne », par l'émission à haute énergie de la nanoparticule elle-même via un mécanisme de transfert d'énergie résonant. La commutation « retour » est spontanée, par relaxation thermique du colorant. L'optimisation de la fluorescence et des temps de vie guidera la sélection des UCNPs.

Mon travail consiste à étudier le comportement des particules individuelles en fonction de la puissance d'excitation (absorption multiphotonique, transfert d'énergie...) afin d'extraire les propriétés photophysiques (temps de vie, brillance) et les dynamiques de scintillement. Enfin, les nanohybrides seront évalués en microscopie de fluorescence super-résolue sur des cellules de type HeLa. Dans le cadre de ce projet nous allons nous servir du microscope développé pour l'ANR Ultrafast et du nouveau microscope champ large qui est en cours d'acquisition (camera EMCCD, stabilisation en z, projet CPER Institut Chevreul Lille).

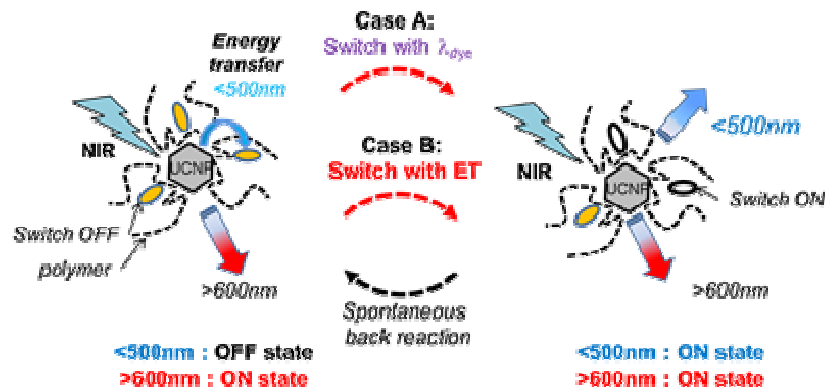


Figure 38 : Nanohybrides étudiés dans le cadre de l'ANR Blink

2015-2020: Co-Lauréat d'une ANR PRCE, Appel Générique 2014 / Défi Sociétal 3.3 "Stimulate industrial revival" 3.3.5 "Contribution of nanosciences and nanotechnologies to functional materials and biotechnologies" : PI C. Coudret U. Toulouse, Co-PI F. Gauffre U. Rennes, Co-PI M. Sliwa (20%) U. Lille, Co-PI: Entreprise: Anton-Paar-France: *Multi-luminescent up-converting nanohybrids with controlled blinking for super-resolution imaging and single particle tracking (Blink)*

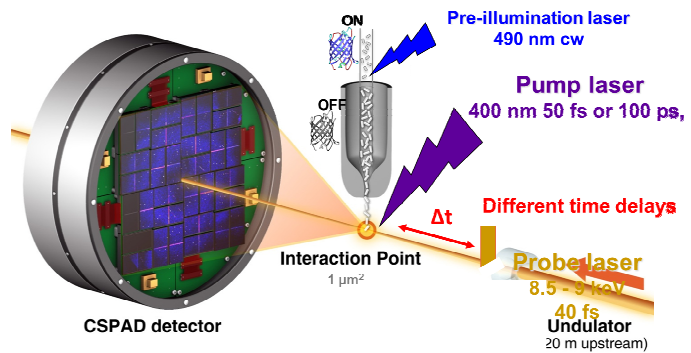
Montant alloué : 402848 €, 4 ans, LASIR : 127 088 € Equipement: 30 k€, Post-doctorant 1 an: 46 k€, Mission: 6 k€, Fonctionnement: 30 k€, Prestations de service: 10 k€

Je suis le responsable de ce projet pour le LASIR et je m'occupe plus particulièrement des mesures de spectroscopie rapide, spectroscopie de molécules uniques et super-résolues. Trois chercheurs / Professeurs du LASIR sont impliqués dans ce projet : Pr. C. Ruckebusch (analyse de données super-résolues), Pr. S. Delbaere (RMN sous irradiation).

3.3] Protéines fluorescentes photo-commutables:

Les protéines et leurs complexes régissent le vivant. La détermination de leur structure et de leur dynamique est un prérequis à la compréhension de leur fonction biologique. Une nouvelle génération de sources de rayons-X, les lasers à électrons libres X (XFEL), pourrait permettre à terme de déterminer à la fois la structure et la dynamique d'une protéine unique. Aujourd'hui, deux XFELs (LCLS, Etats-Unis et SACLA, Japon) fournissent déjà ces impulsions de rayons-X extrêmement brèves et puissantes qui sont requises pour étudier des nano-cristaux de protéines avec une résolution atomique et déterminer la structure d'espèces transitoires avec une résolution temporelle d'une centaine de femtosecondes. L'avantage du XFEL par rapport au synchrotron est

une brillance 10 fois plus importante et la possibilité de travailler avec des faisceaux X femtosecondes de quelques micromètres. Il est alors possible de résoudre des structures de nano-microcristaux⁵⁴ et de réaliser des expériences de pompe (faisceau optique femtoseconde) – sonde (faisceau X femtoseconde).⁵⁵ Le principe

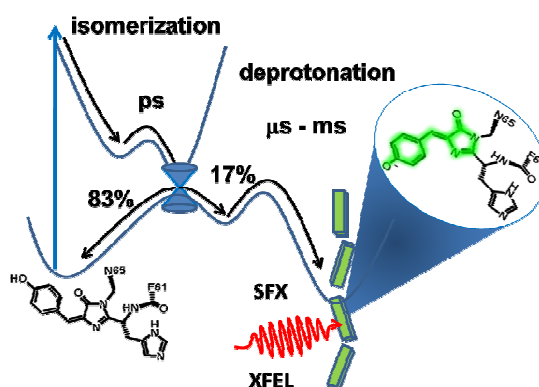


de ces dernières est la cristallographie fs sérielle (SFX), on injecte les cristaux un à un et chaque cristaux est excités par un faisceau pompe UV-Vis et un retard électronique permet de contrôler l'arrivée du faisceau X avec une précision de quelques centaines de femtoseconde. Après avoir accumulé le signal de diffraction X pour 50000 monocristaux (1 à 2 jours d'expérience), il est possible de reconstruire la structure des protéines à un temps t après l'excitation de pompe. Comme dans le cas de la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde, on s'intéresse à la variation des diffractogrammes avec ou sans excitation. Il a été montré fin 2015 et en 2016 que cette technique pouvait être utilisée pour résoudre la structure d'états excités de protéines photo-activables.^{55a, 56} En 2017, deux XFELs seront opérationnels en Europe (XFEL Européen, Allemagne et SwissFEL, Suisse). Mon projet fait partie d'un projet plus global (ANR BioXFEL) de créer un consortium français pour utiliser les XFELs en biologie structurale. L'objectif est l'utilisation combinée des XFELs et de la spectroscopie optique ultrarapide pour déterminer, avec une résolution atomique et temporelle de la femtoseconde jusqu'à la milliseconde, les structures et cinétiques d'espèces transitoires (photo-produits métastables, états excités...) qui sont à l'origine des propriétés intrinsèques de protéines fluorescentes photo-commutables utilisées pour la microscopie de fluorescence super-résolue.

Ma recherche va consister à étudier différentes protéines fluorescentes photo-commutables par spectroscopies ultrarapides électroniques et vibrationnelles (absorption transitoire UV-vis et IR, Raman de résonance, fluorescence), en solution et sur des microcristaux afin de déterminer le nombre d'états intermédiaires et leur durée de vie. Le plus important est qu'il va falloir déterminer ces paramètres pour des excitations de quelques centaines de $\text{GW}\cdot\text{cm}^2$, puissance généralement utilisée lors des mesures SFX afin de photo-convertir toutes les protéines au sein d'un microcristal. En spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde on convertit généralement 5-10% des molécules dans le volume de sonde pour éviter d'observer l'ionisation des molécules et la réponse du solvant (dans l'eau on observe la formation de l'électron solvaté et la formation de radicaux du chromophore). Mes mesures permettent de déterminer les temps (entre pompe et sonde) pour lesquels les mesures SFX sont réalisées. Ensuite, des expériences de cristallographie fs sérielle (SFX) sont effectuées aux XFELs selon le principe pompe-sonde pour résoudre les structures des états intermédiaires identifiés spectroscopiquement. A l'inverse de la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde, une expérience SFX (run de 5 jours consécutifs, 1 à 2 / an) ne permet de

mesurer que les structures après excitation pour 2 à 3 délais. Donc le choix de ces temps est primordial.

Trois temps de faisceau ont été obtenus au LCLS (2015 et 2016) et SACLA (2015). J'ai participé personnellement à ces trois expériences et j'ai été en charge de superviser les choix des pompes optiques (largeur d'impulsion, puissance et les délais à mesurer). Dans le cadre de ce projet nous avons commencé à avoir des résultats sur l'IrisFP [MS 73, Citation 0, corresponding auteur]. Grâce à la spectroscopie d'absorption ultrarapide, des états



intermédiaires de photo-commutation ont été caractérisés de la picoseconde à milliseconde. Ces résultats suggèrent un processus séquentiel d'isomérisation et de transfert d'un proton. La structure SFX d'IrisFP, résolue à partir d'une quantité minimale d'échantillons (7μl de protéine cristallisée), montre un chromophore parfaitement défini, offrant le point de départ pour des expériences temps-résolu. Des mesures sont en cours sur la protéine rsegfp^{50, 57} (protéine utilisée en RESOLFT pour le système commercial vendu par Abberior)⁵⁸ en spectroscopie femtoseconde IR, UV-Visible et XFEL (LCLS et SACLA). Nous avons pu obtenir pour la première fois la géométrie du précurseur de l'isomérisation cis-trans, un intermédiaire à l'état excité twisté. Un article a été soumis à Nature Chemistry et est en cours de révision, et deux autres articles sont en cours de soumission. Les résultats nous ont permis de déterminer les facteurs au sein de la protéine contrôlent la vitesse d'isomérisation. Récemment, de nouvelles protéines ont été synthétisées et vont être caractérisées à Lille.

2016-2020: Co-Lauréat d'une ANR Défi de tous les savoirs BioXfel: PI M. Weik IBS Grenoble, Co-PI M. Cammarata U. Rennes, **Co-PI M. Sliwa (20%)**, S. Boutet LCLS Stanford: *Elucidating structural intermediates of fluorescent proteins using X-ray free electron lasers and ultra-fast UV-visible and infrared spectroscopies.*

Montant alloué : 440 k€, 4 ans, LASIR : 90 k€, Equipement: 0 k€, Post-Doctorant 1 an: 46 k€, Mission: 10 k€, Fonctionnement: 30 k€

Je suis le responsable de ce projet ANR pour le LASIR et je m'occupe plus particulièrement des expériences de spectroscopie rapide. J'ai développé différentes cellules pour pouvoir réaliser les expériences et mes mesures préliminaires ont permis d'obtenir les temps de faisceaux XFEL LCLS et SACLA. J'ai participé aux trois campagnes de mesures sur XFEL. Trois autres chercheurs / Professeurs sont impliqués au LASIR dans ce projet : Pr. C. Ruckebusch (analyse de données), Dr. Olivier Poizat (Raman ps), Dr. Guy Buntinx (IR fs).

4. Bibliographie

1. Delaire, J. A.; Nakatani, K., Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1817-1845.
2. Amimoto, K.; Kawato, T., Photochromism of organic compounds in the crystal state. *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6* (4), 207-226.
3. Nakatani, K.; Delaire, J. A., Reversible photoswitching of second-order nonlinear optical properties in an organic photochromic crystal. *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (12), 2682-+.
4. (a) Hadjoudis, E., Photochromism and thermochromism of N-salicylideneanilines and N-salicylideneamino-pyridines. *J. Photochem.* **1981**, *17* (2), 355-363; (b) Hadjoudis, E.; Mavridis, I. M., Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (9), 579-588.
5. (a) Asahi, T.; Furube, A.; Fukumura, H.; Ichikawa, M.; Masuhara, H., Development of a femtosecond diffuse reflectance spectroscopic system, evaluation of its temporal resolution, and applications to organic powder systems. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69* (2), 361-371; (b) Suzuki, M.; Asahi, T.; Masuhara, H., Temperature dependence of ultrafast photoinduced ring-opening and -closure reactions of spironaphthooxazine in crystalline phase. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *178* (2-3), 170-176.
6. (a) Moerner, W. E.; Orrit, M., Illuminating single molecules in condensed matter. *Science* **1999**, *283* (5408), 1670-+; (b) Kulzer, F.; Orrit, M., Single-molecule optics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 585-611; (c) Tinnefeld, P.; Sauer, M., Branching out of single-molecule fluorescence spectroscopy: Challenges for chemistry and influence on biology. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44* (18), 2642-2671.
7. Moerner, W. E.; Fromm, D. P., Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74* (8), 3597-3619.
8. Joo, C.; Balci, H.; Ishitsuka, Y.; Buranachai, C.; Ha, T., Advances in single-molecule fluorescence methods for molecular biology. *Annu. Rev. Biochem.* **2008**, *77*, 51-76.
9. Janssen, K. P. F.; De Cremer, G.; Neely, R. K.; Kubarev, A. V.; Van Loon, J.; Martens, J. A.; De Vos, D. E.; Roeffaers, M. B. J.; Hofkens, J., Single molecule methods for the study of catalysis: from enzymes to heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (4), 990-1006.
10. Woll, D.; Braeken, E.; Deres, A.; De Schryver, F. C.; Uji-i, H.; Hofkens, J., Polymers and single molecule fluorescence spectroscopy, what can we learn? *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 313-328.
11. van de Linde, S.; Sauer, M., How to switch a fluorophore: from undesired blinking to controlled photoswitching. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (4), 1076-1087.
12. (a) Bates, M.; Huang, B.; Dempsey, G. T.; Zhuang, X. W., Multicolor super-resolution imaging with photo-switchable fluorescent probes. *Science* **2007**, *317* (5845), 1749-1753; (b) Huang, B.; Wang, W. Q.; Bates, M.; Zhuang, X. W., Three-dimensional super-resolution imaging by stochastic optical reconstruction microscopy. *Science* **2008**, *319* (5864), 810-813.
13. Kohn, F.; Hofkens, J.; Gronheid, R.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C., Parameters influencing the on- and off-times in the fluorescence intensity traces of single cyanine dye molecules. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106* (19), 4808-4814.
14. Weston, K. D.; Buratto, S. K., Millisecond intensity fluctuations of single molecules at room temperature. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (21), 3635-3638.
15. Ambrose, W. P.; Goodwin, P. M.; Martin, J. C.; Keller, R. A., single-molecule detection and photochemistry on a surface using near field optical excitation. *Physical Review Letters* **1994**, *72* (1), 160-163.

16. Bell, T. D. M.; Stefan, A.; Masuo, S.; Vosch, T.; Lor, M.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Bernhardt, S.; Mullen, K.; van der Auweraer, M.; Verhoeven, J. W.; De Schryver, F. C., Electron transfer at the single-molecule level in a triphenylamine-perylene imide molecule. *Chemphyschem* **2005**, *6* (5), 942-948.
17. Yeow, E. K. L.; Melnikov, S. M.; Bell, T. D. M.; De Schryver, F. C.; Hofkens, J., Characterizing the fluorescence intermittency and photobleaching kinetics of dye molecules immobilized on a glass surface. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (5), 1726-1734.
18. Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E.; Hernando, J.; van Hulst, N. F.; Garcia-Parajo, M. F., Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules. *Physical Review Letters* **2005**, *95*.
19. Zondervan, R.; Kulzer, F.; Orlinskii, S. B.; Orrit, M., Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (35), 6770-6776.
20. Rothmund, P. W. K., Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. *Nature* **2006**, *440* (7082), 297-302.
21. Schmied, J. J.; Raab, M.; Forthmann, C.; Pibiri, E.; Wunsch, B.; Dammeyer, T.; Tinnefeld, P., DNA origami-based standards for quantitative fluorescence microscopy. *Nature Protocols* **2014**, *9* (6), 1367-1391.
22. Brucale, M.; Zuccheri, G.; Samori, B., The dynamic properties of an intramolecular transition from DNA duplex to cytosine-thymine motif triplex. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3* (4), 575-577.
23. Nazarenko, I. A.; Bhatnagar, S. K.; Hohman, R. J., A closed tube format for amplification and detection of DNA based on energy transfer. *Nucleic Acids Research* **1997**, *25* (12), 2516-2521.
24. (a) Tinnefeld, P.; Weston, K. D.; Vosch, T.; Cotlet, M.; Weil, T.; Hofkens, J.; Mullen, K.; De Schryver, F. C.; Sauer, M., Antibunching in the emission of a single tetrachromophoric dendritic system. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (48), 14310-14311; (b) Vosch, T.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Van der Biest, K.; Lor, M.; Weston, K.; Tinnefeld, P.; Sauer, M.; Latterini, L.; Mullen, K.; De Schryver, F. C., Probing Forster type energy pathways in a first generation rigid dendrimer bearing two perylene imide chromophores. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (36), 6920-6931; (c) Masuo, S.; Vosch, T.; Cotlet, M.; Tinnefeld, P.; Habuchi, S.; Bell, T. D. M.; Oesterling, I.; Beljonne, D.; Champagne, B.; Mullen, K.; Sauer, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C., Multichromophoric dendrimers as single-photon sources: A single-molecule study. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16686-16696.
25. Twiss, R. Q.; Little, A. G.; Brown, R. H., Correlation between photons, in coherent beams of light, detected by a coincidence technique. *Nature* **1957**, *180* (4581), 324-326.
26. Hadjoudis, E., Photochromic and Thermochromic Anils. *Mol. Eng.* **1995**, *5*, 301-337.
27. (a) Mitra, S.; Tamai, N., Femtosecond spectroscopic study on photochromic salicylideneaniline. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282* (5-6), 391-397; (b) Mitra, S.; Tamai, N., Dynamics of photochromism in salicylideneaniline: A femtosecond spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (20), 4647-4652; (c) Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A., An ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESPT) and photochromism of salicylideneaniline (SA) and its "double" analogue salicylaldehyde azine (SAA). A controversial case. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (19), 4682-4689.
28. (a) Anderson, D. G.; Wettermark, G., Photoinduced Isomerizations in Anils. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (7), 1433-1438; (b) Ottolenghi, M.; McClure, D. S., Photochromism .2. Photochemistry of Salicylideneaniline. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46* (12), 4620-4629.

29. (a) Vargas, C. V., Time-resolved fluorescence of salicylideneaniline compounds in solution. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (2), 281-288; (b) Rodriguez-Cordoba, W.; Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Peon, J., Excited state intramolecular proton transfer in schiff bases. Decay of the locally excited enol state observed by femtosecond resolved fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (28), 6241-6247.
30. (a) Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Inokuchi, Y.; Nishi, N.; Sekiya, H., Ultrafast excited-state dynamics in photochromic N-salicylideneaniline studied by femtosecond time-resolved REMPI spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (19), 9436-9442; (b) Ortiz-Sanchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M., Electronic-structure and quantum dynamical study of the photochromism of the aromatic Schiff base salicylideneaniline. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (21), 214308.
31. (a) de Juan, A.; Tauler, R., Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: Progress in concepts and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2006**, *36* (3-4), 163-176; (b) Tauler, R., Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, *30* (1), 133-146; (c) Tauler, R.; Barcelo, D., Multivariate curve resolution applied to liquid-chromatography diode array detection. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **1993**, *12* (8), 319-327.
32. (a) Aloise, S.; Ruckebusch, C.; Blanchet, L.; Rehault, J.; Buntinx, G.; Huvenne, J. P., The benzophenone S-1(n,π^*) \rightarrow T-1(n,π^*) states intersystem crossing reinvestigated by ultrafast absorption spectroscopy and multivariate curve resolution. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (2), 224-231; (b) Ruckebusch, C.; Aloise, S.; Blanchet, L.; Huvenne, J. P.; Buntinx, G., Reliable multivariate curve resolution of femtosecond transient absorption spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2008**, *91* (1), 17-27.
33. Irie, M.; Fulcaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S., Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (24), 12174-12277.
34. (a) Iwahori, F.; Hatano, S.; Abe, J., Rational design of a new class of diffusion-inhibited HABI with fast back-reaction. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20* (11), 857-863; (b) Kishimoto, Y.; Abe, J., A Fast Photochromic Molecule That Colors Only under UV Light. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (12), 4227-+; (c) Harada, Y.; Hatano, S.; Kimoto, A.; Abe, J., Remarkable Acceleration for Back-Reaction of a Fast Photochromic Molecule. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (7), 1112-1115.
35. (a) Miyasaka, H.; Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J., Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbiimidazole Derivative with Pyrenyl Groups: Dispersive Reaction from Femtosecond to 10 ns Time Regions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (21), 7256-7263; (b) Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Chosrowian, H.; Taniguchi, S.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J., Ultrafast laser photolysis study on photodissociation dynamics of a hexaarylbiimidazole derivative. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448* (4-6), 228-231.
36. Kimoto, A.; Tokita, A.; Horino, T.; Oshima, T.; Abe, J., Fast Photochromic Polymers Carrying 2.2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer. *Macromolecules* **2010**, *43* (8), 3764-3769.
37. Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H., Laser Fabrication and Spectroscopy of Organic Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1790-1798.
38. Naumov, P.; Ozawa, Y.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., Structure and Spectroscopy of Oxyluciferin, the Light Emitter of the Firefly Bioluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (32), 11590-11605.
39. Krissinel, E. B.; Agmon, N., Spherical symmetric diffusion problem. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17* (9), 1085-1098.

40. Wang, Y.; Hayamizu, Y.; Akiyama, H., Spectroscopic Study of Firefly Oxyluciferin in an Enzymatic Environment on the Basis of Stability Monitoring. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (8), 2070-2076.
41. Solntsev, K. M.; Laptinok, S. P.; Naumov, P., Photoinduced Dynamics of Oxyluciferin Analogues: Unusual Enol "Super" photoacidity and Evidence for Keto-Enol Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (40), 16452-16455.
42. (a) Fujino, T.; Tahara, T., Characterization and performance of the femtosecond fluorescence up-conversion microscope. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **2004**, *79* (2), 145-151; (b) Fujino, T.; Hirota, K.; Ohta, K.; Tahara, T., In-cell Viscosity Measurement Using a Fluorescence Up-conversion Microscope. *Chemistry Letters* **2008**, *37* (12), 1240-1241.
43. Gundlach, L.; Piotrowiak, P., Femtosecond Kerr-gated wide-field fluorescence microscopy. *Optics Letters* **2008**, *33* (9), 992-994.
44. Gundlach, L.; Piotrowiak, P., Ultrafast Spatially Resolved Carrier Dynamics in Single CdSSe Nanobelts. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (28), 12162-12166.
45. Hell, S. W., Far-field optical nanoscopy. *Science* **2007**, *316* (5828), 1153-1158.
46. Betzig, E.; Patterson, G. H.; Sougrat, R.; Lindwasser, O. W.; Olenych, S.; Bonifacino, J. S.; Davidson, M. W.; Lippincott-Schwartz, J.; Hess, H. F., Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science* **2006**, *313* (5793), 1642-1645.
47. (a) Willig, K. I.; Rizzoli, S. O.; Westphal, V.; Jahn, R.; Hell, S. W., STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis. *Nature* **2006**, *440* (7086), 935-939; (b) Klar, T. A.; Dyba, M.; Hell, S. W., Stimulated emission depletion microscopy with an offset depleting beam. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (4), 393-395; (c) Donnert, G.; Keller, J.; Medda, R.; Andrei, M. A.; Rizzoli, S. O.; Luhrmann, R.; Jahn, R.; Eggeling, C.; Hell, S. W., Macromolecular-scale resolution in biological fluorescence microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (31), 11440-11445.
48. Buckers, J.; Wildanger, D.; Vicidomini, G.; Kastrop, L.; Hell, S. W., Simultaneous multi-lifetime multi-color STED imaging for colocalization analyses. *Optics Express* **2011**, *19* (4), 3130-3143.
49. (a) Klauss, A.; Konig, M.; Hille, C., Upgrade of a Scanning Confocal Microscope to a Single-Beam Path STED Microscope. *PLoS One* **2015**, *10* (6); (b) Wildanger, D.; Buckers, J.; Westphal, V.; Hell, S. W.; Kastrop, L., A STED microscope aligned by design. *Optics Express* **2009**, *17* (18), 16100-16110; (c) Reuss, M.; Engelhardt, J.; Hell, S. W., Birefringent device converts a standard scanning microscope into a STED microscope that also maps molecular orientation. *Optics Express* **2010**, *18* (2), 1049-1058.
50. Grotjohann, T.; Testa, I.; Reuss, M.; Brakemann, T.; Eggeling, C.; Hell, S. W.; Jakobs, S., rsEGFP2 enables fast RESOLFT nanoscopy of living cells. *Elife* **2012**, *1*.
51. http://www.abberior.com/shop/Labels-by-Application/STED-RESOLFT:::1_3.html.
52. (a) Trofymchuk, K.; Prodi, L.; Reisch, A.; Mely, Y.; Altenhoner, K.; Mattay, J.; Klymchenko, A. S., Exploiting Fast Exciton Diffusion in Dye-Doped Polymer Nanoparticles to Engineer Efficient Photoswitching. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (12), 2259-2264; (b) Reisch, A.; Runser, A.; Arntz, Y.; Mely, Y.; Klymchenko, A. S., Charge-Controlled Nanoprecipitation as a Modular Approach to Ultrasmall Polymer Nanocarriers: Making Bright and Stable Nanoparticles. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5104-5116; (c) Reisch, A.; Klymchenko, A. S., Fluorescent Polymer Nanoparticles Based on Dyes: Seeking Brighter Tools for Bioimaging. *Small* **2016**, *12* (15), 1968-1992; (d) Reisch, A.; Didier, P.; Richert, L.; Oncul, S.; Arntz, Y.; Mely, Y.; Klymchenko, A. S., Collective fluorescence switching of counterion-assembled dyes in polymer nanoparticles. *Nature Communications* **2014**, *5*.

53. (a) Grazon, C.; Rieger, J.; Meallet-Renault, R.; Charleux, B.; Clavier, G., Ultrabright Fluorescent Polymeric Nanoparticles Made from a New Family of BODIPY Monomers. *Macromolecules* **2013**, *46* (13), 5167-5176; (b) Grazon, C.; Rieger, J.; Charleux, B.; Clavier, G.; Meallet-Renault, R., Ultrabright BODIPY-Tagged Polystyrene Nanoparticles: Study of Concentration Effect on Photophysical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13945-13952.
54. (a) Boutet, S.; Lomb, L.; Williams, G. J.; Barends, T. R. M.; Aquila, A.; Doak, R. B.; Weierstall, U.; DePonte, D. P.; Steinbrener, J.; Shoeman, R. L.; Messerschmidt, M.; Barty, A.; White, T. A.; Kassemeyer, S.; Kirian, R. A.; Seibert, M. M.; Montanez, P. A.; Kenney, C.; Herbst, R.; Hart, P.; Pines, J.; Haller, G.; Gruner, S. M.; Philipp, H. T.; Tate, M. W.; Hromalik, M.; Koerner, L. J.; van Bakel, N.; Morse, J.; Ghonsalves, W.; Arnlund, D.; Bogan, M. J.; Caleman, C.; Fromme, R.; Hampton, C. Y.; Hunter, M. S.; Johansson, L. C.; Katona, G.; Kupitz, C.; Liang, M. N.; Martin, A. V.; Nass, K.; Redecke, L.; Stellato, F.; Timneanu, N.; Wang, D. J.; Zatsepin, N. A.; Schafer, D.; Defever, J.; Neutze, R.; Fromme, P.; Spence, J. C. H.; Chapman, H. N.; Schlichting, I., High-Resolution Protein Structure Determination by Serial Femtosecond Crystallography. *Science* **2012**, *337* (6092), 362-364; (b) Liu, W.; Wacker, D.; Gati, C.; Han, G. W.; James, D.; Wang, D. J.; Nelson, G.; Weierstall, U.; Katritch, V.; Barty, A.; Zatsepin, N. A.; Li, D. F.; Messerschmidt, M.; Boutet, S.; Williams, G. J.; Koglin, J. E.; Seibert, M. M.; Wang, C.; Shah, S. T. A.; Basu, S.; Fromme, R.; Kupitz, C.; Rendek, K. N.; Grotjohann, I.; Fromme, P.; Kirian, R. A.; Beyerlein, K. R.; White, T. A.; Chapman, H. N.; Caffrey, M.; Spence, J. C. H.; Stevens, R. C.; Cherezov, V., Serial Femtosecond Crystallography of G Protein-Coupled Receptors. *Science* **2013**, *342* (6165), 1521-1524.
55. (a) Pande, K.; Hutchison, C. D. M.; Groenhof, G.; Aquila, A.; Robinson, J. S.; Tenboer, J.; Basu, S.; Boutet, S.; DePonte, D. P.; Liang, M. N.; White, T. A.; Zatsepin, N. A.; Yefanov, O.; Morozov, D.; Oberthuer, D.; Gati, C.; Subramanian, G.; James, D.; Zhao, Y.; Koralek, J.; Brayshaw, J.; Kupitz, C.; Conrad, C.; Roy-Chowdhury, S.; Coe, J. D.; Metz, M.; Xavier, P. L.; Grant, T. D.; Koglin, J. E.; Ketawala, G.; Fromme, R.; Srajer, V.; Henning, R.; Spence, J. C. H.; Ourmazd, A.; Schwander, P.; Weierstall, U.; Frank, M.; Fromme, P.; Barty, A.; Chapman, H. N.; Moffat, K.; van Thor, J. J.; Schmidt, M., Femtosecond structural dynamics drives the trans/cis isomerization in photoactive yellow protein. *Science* **2016**, *352* (6286), 725-729; (b) Tenboer, J.; Basu, S.; Zatsepin, N.; Pande, K.; Milathianaki, D.; Frank, M.; Hunter, M.; Boutet, S.; Williams, G. J.; Koglin, J. E.; Oberthuer, D.; Heymann, M.; Kupitz, C.; Conrad, C.; Coe, J.; Roy-Chowdhury, S.; Weierstall, U.; James, D.; Wang, D. J.; Grant, T.; Barty, A.; Yefanov, O.; Scales, J.; Gati, C.; Seuring, C.; Srajer, V.; Henning, R.; Schwander, P.; Fromme, R.; Ourmazd, A.; Moffat, K.; Van Thor, J. J.; Spence, J. C. H.; Fromme, P.; Chapman, H. N.; Schmidt, M., Time-resolved serial crystallography captures high-resolution intermediates of photoactive yellow protein. *Science* **2014**, *346* (6214), 1242-1246.
56. Barends, T. R. M.; Foucar, L.; Ardevol, A.; Nass, K.; Aquila, A.; Botha, S.; Doak, R. B.; Falahati, K.; Hartmann, E.; Hilpert, M.; Heinz, M.; Hoffmann, M. C.; Kofinger, J.; Koglin, J. E.; Kovacsova, G.; Liang, M.; Milathianaki, D.; Lemke, H. T.; Reinstein, J.; Roome, C. M.; Shoeman, R. L.; Williams, G. J.; Burghardt, I.; Hummer, G.; Boutet, S.; Schlichting, I., Direct observation of ultrafast collective motions in CO myoglobin upon ligand dissociation. *Science* **2015**, *350* (6259), 445-450.
57. Schnorrenberg, S.; Grotjohann, T.; Vorbruggen, G.; Herzig, A.; Hell, S. W.; Jakobs, S., In vivo super-resolution RESOLFT microscopy of *Drosophila melanogaster*. *Elife* **2016**, *5*.
58. <http://www.abberior.com/shop/Labels-by-Application/STED-RESOLFT/Abberior-rsEGFP2::19.html>.