

# THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

**Federico ZIZZI**

## **Tuning the internal structuration of photoactive organic nanoparticles for improved photoswitching at the nanoscale**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 10 Decembre 2025

Unité de recherche : Laboratoire CEISAM – UMR CNRS 6230 et IMN -UMR CNRS 6502

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Emilie GENIN Professeure des universités, Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux

Fabienne GAUFFRE Directrice de recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes

### **Composition du Jury :**

Examineurs : Michel SLIWA

Directeur de recherche CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau

Bernard HUMBERT

Professeur des universités, Nantes Université

Dir. de thèse : Eléna ISHOW

Professeure des universités, Nantes Université

Co-dir. de thèse : Stéphane CUÉNOT

Maître de Conférences, Nantes Université

**Titre:** Modulation de la structuration interne de nanoparticules organiques photoactives pour une photoconversion améliorée à l'échelle nanométrique.

**Mots clés :** Nanoparticules organiques, photochromisme, photoréticulation, fluorescence, transfert d'énergie, nanomécanique, spectroscopie ultra-rapide

**Résumé :** Les dérivés azoïques photochromes, connus pour leurs propriétés de photoisomérisation *E/Z*, offrent une opportunité unique d'explorer les phénomènes à l'échelle nanométrique en agissant simultanément comme molécules photocommutables et sondes « mécaniques » environnementales. Cette thèse exploite leur double fonctionnalité pour étudier trois aspects complémentaires de la structure de nanoparticules : l'environnement local, la proximité moléculaire et la stabilité colloïdale. Dans une première étape, une série de composés azoïques à transfert de charge *push-pull* a été synthétisée et mise en forme sous forme de films minces photoréticulés et de nanoparticules organiques. Les analyses spectroscopiques et nanomécaniques ont révélé que le façonnage sous forme de nanoparticules photoréticulées modifie les propriétés photochromiques, corrélant directement la mobilité moléculaire à la rigidité à l'échelle nanométrique. Dans un second temps, des nano-objets hybrides azo-fluorophore ont été développés afin d'explorer leur stabilité colloïdale

en exploitant des phénomènes de transfert d'énergie et d'électron, eux-mêmes directement gouvernés par la proximité spatiale des unités. La spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde a mis en évidence des dynamiques d'état excité ultrarapides, révélant un couplage renforcé par le confinement entre photochromes et fluorophores. Enfin, des nouveaux dérivés azoïques présentent une absorption décalée vers le rouge et stériquement encombrés ont été conçus pour améliorer à la fois la stabilité colloïdale et l'amplitude de photoisomérisation sous lumière visible à l'échelle nanométrique. Ensemble, ces résultats soulignent le rôle central des composés azoïques comme sondes multifonctionnelles de la structuration de la matière, reliant organisation interne aux propriétés photochromiques, mécaniques et de stabilité, et exploitant les transferts d'énergie/électron pour sonder la proximité moléculaire et la stabilité colloïdale. Ils ouvrent la voie à la conception de dérivés azoïques stables et activables par la lumière visible pour développer des nanomatériaux aux propriétés photomécaniques modulables.

**Title:** Tuning the internal structuration of photoactive organic nanoparticles for improved photoswitching at the nanoscale

**Keywords :** Organic nanoparticles, photochromism, photocrosslinking, fluorescence, energy transfer, nanomechanics, ultrafast spectroscopy

**Abstract:** Photochromic azo derivatives, known for their *E/Z* photoisomerization properties, provide a unique opportunity to explore nanoscale phenomena by acting simultaneously as photoswitchable molecules and environmental "mechanical" probes. This thesis exploits their dual functionality to investigate three complementary aspects of nanoparticle structure: the local environment, molecular proximity, and colloidal stability. In the first step, a series of *push-pull* charge-transfer azo compounds was synthesized and processed into photocrosslinked thin films and organic nanoparticles. Spectroscopic and nanomechanical analyses revealed that shaping these compounds into photocrosslinked nanoparticles alters their photochromic properties, directly correlating molecular mobility with nanoscale rigidity. In the second part, hybrid azo-fluorophore nano-objects were developed

to probe colloidal stability by exploiting energy- and electron-transfer phenomena, themselves directly governed by the spatial proximity of the units. Femtosecond transient absorption spectroscopy revealed ultrafast excited-state dynamics, highlighting confinement-enhanced coupling between photochromes and fluorophores. Finally, new sterically hindered, red-shifted azo derivatives were designed to improve both colloidal stability and the amplitude of visible-light-driven photoisomerization at the nanoscale. Altogether, these results highlight the central role of azo compounds as multifunctional probes of matter structuration, linking internal organization to photochromic and mechanical properties, while energy- and electron-transfer processes serve to probe molecular proximity and colloidal stability. They open the way to the design of stable, visible-light-responsive azo derivatives for the development of nanomaterials with tunable photomechanical properties.