

SYMPOSIUM: TOWARD AN INTERNATIONAL LABORATORY BETWEEN FRANCE & JAPAN ON PHOTOCHEMISTRY RAPPORT

Ambassade de France au Japon, 1^{er} avril 2016

Introduction et déroulement général	1
Conférences et communications	2
Conclusions et perspectives	3
Annexes	5
Acronymes et notes	5
Organisateurs scientifiques	5
Programme du symposium	6
Liste des participants	7

▪ **INTRODUCTION ET DEROULEMENT GENERAL**

Le symposium s'est tenu à l'Ambassade de France au Japon le 1^{er} avril 2016 et a réuni 50 participants (dont 13 qui ont fait le déplacement depuis la France). L'organisation synchrone avec une conférence internationale en photochimie (26th IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka, 03-08 avril 2016) a permis cette participation significative de chercheurs français. La majeure partie était constituée de membres du GDRI PHENICS * (sur la photocommutation) et de photochimistes, dont la participation a été sollicitée par les organisateurs, mais une publicité sur différents sites a suscité l'intérêt d'une dizaine de personnes (industriels, chercheurs post-doctorants, etc.), françaises ou ayant des liens avec la France. 6 doctorants et étudiants de master étaient présents, dont la plupart exposaient leurs travaux par affiche (poster communication), mais également par communication orale (P. Girard, Nantes U.). Environ la moitié des participants japonais, issus d'institutions implantées hors Tokyo et Kanto, ont fait le déplacement depuis leur région (Kansai, Shikoku, Kyushu), prouvant ainsi une motivation certaine pour participer à cette journée.

La présence de la présidente de l'association des Alumni de la JSPS * (I. Sasaki, Toulouse U.) et du directeur du bureau CNRS à Tokyo (P. Codognot) ont permis de faire connaître aux participants les outils de coopération du CNRS (présentation en fin de symposium) et les moyens de valoriser les expériences scientifiques franco-japonaises. Enfin, le cocktail a permis de prolonger des discussions et les échanges dans un cadre particulièrement convivial.

Après une introduction par l'Ambassade de France (S. Codina) et par les coordinateurs du GDRI PHENICS pour la France et le Japon (K. Nakatani, ENS Cachan, Y. Yokoyama, Yokohama National U.) la journée a démarré avec 3 conférences invitées (25 min chacune), puis a été rythmée par des communications orales (10 présentations de 20 min et 4 de 10 min). La photocommutation (photoswitching), transformation réversible entre deux états induite par la lumière, a été le thème central de ces communications. Plus de la moitié des communications orales ont fait état de résultats de collaborations franco-japonaises, notamment dans le cadre du GDRI PHENICS. D'autres communications ont permis d'étendre l'horizon sur d'autres sujets liés à la photochimie, via les conférences invitées et les présentations données par d'anciens doctorants d'équipes participantes au

GDR PHENICS, évoluant aujourd'hui dans d'autres thématiques scientifiques.

▪ **CONFÉRENCES ET COMMUNICATIONS**

Les conférences invitées ont permis d'avoir des exposés sur trois aspects différents liés à l'utilisation de la lumière dans des systèmes moléculaires, conduisant à des fonctions dans le domaine des afficheurs (displays), des acteurs, ou encore vers des retombées dans la biologie. Dans les exemples exposés, l'exploitation de phénomènes originaux résultant de l'interaction lumière-matière présentent des voies pour apporter des réponses dans l'amélioration de performances en termes de résolution spatiale ou encore de rapidité.

Plus précisément, la conférence de D. Bassani (Bordeaux U.) a porté sur une approche originale d'utilisation de systèmes supramoléculaires dans les OLED (organic light-emitting diodes), dans lesquels le contrôle précis de l'interaction entre les différents composants moléculaires et l'auto-assemblage sont exploités pour s'affranchir du problème de perte de résolution dû au flou lié à la tendance de chaque pixel à "déteindre" (bleeding) vers ses voisins dans les systèmes classiques. Dans les résultats exposés, la possibilité de détecter la luminescence d'une vésicule unique a démontré le potentiel de nouveaux systèmes supramoléculaires. L'utilisation de pulses laser femtosecondes et focalisés pour piéger (laser trapping) des molécules a été le centre de l'exposé de H. Masuhara (National Chiao Tung U, Hsinchu, Taiwan). Ce phénomène permet de manipuler des nano-objets, mais également d'en produire de manière contrôlée. La nucléation est provoquée par un pulse laser, qui sert d'onde de choc (laser tsunami), et conduit à une croissance contrôlée de nanobilles de polymères (polystyrène) ou de micro-cristaux d'acides aminés ou de protéines (L-phenylalanine, cytochrome C). Sur le plan fondamental, l'étude de mécanismes de nucléation aux interfaces constitue un enjeu important. La troisième conférence invitée a permis d'introduire le sujet central du symposium, la photocommutation, à travers un exposé de M. Irie (Rikkyo U.), concepteur dans les années 1980 des diaryléthènes, la famille de molécules photochromes la plus répandue parmi les composés organiques. A l'origine exploités pour leur habilité à changer réversiblement de couleur sous un stimulus de lumière, les photochromes sont des systèmes aujourd'hui exploités pour la photocommutation de manière générale : modification de la luminescence (fluorescence, phosphorescence), de la conduction électrique, de propriétés magnétiques, de leurs interactions avec leur environnement, notamment dans les milieux du vivant. Les développements des dernières décennies ont permis d'aller vers des applications en microscopie optique super-résolue (résolution au-delà de la limite de diffraction, correspondant à une fraction de micromètre, limite réputée jusque là infranchissable) qui a fait l'objet du prix Nobel 2014 (E. Betzig, S. Hell, W.E. Moerner). Dans le monde macroscopique, des effets mécaniques photo-induits conduisant à la déformation réversible de microcristaux ont été démontrés et conduisent à des fonctions de type actuateur. Ces aspects ont été au centre de la présentation de M. Irie.

Les systèmes photochromes sont utilisés depuis plusieurs décennies dans les verres de lunetterie qui s'obscurcissent sous forte luminosité. Cependant le retour vers l'état clair, lorsque la luminosité baisse, est relativement lent. L'exposé de J. Abe (Aoyama Gakuin U.) a porté sur le développement de nouvelles molécules à retour rapide, permettant de s'affranchir de ce défaut. Ces molécules peuvent également être exploitées dans l'holographie. D'autres travaux permettant l'amélioration des performances de molécules photochromes ont été présentés par T. Kawai (NAIST), par l'exploitation de réactions photochimiques et d'oxydo-réduction en chaîne en s'inspirant de cycles catalytiques.

L'étude par spectroscopie de systèmes photocommutables a fait l'objet de deux présentations (H. Miyasaka, Osaka U., M. Sliwa, Lille U.). Dans ce cadre, l'utilisation de techniques laser

femtoseconde permet d'accéder au processus intime de ces réactions photoinduites extrêmement rapides qui se produisent à cette échelle de temps. L'utilisation de ces pulses laser permet également de travailler en irradiant des volumes confinés, qui conduisent à des effets non linéaires et qui permettent d'aller vers la super-résolution et à des effets de seuil et vers l'amplification de rendements de réaction par absorption de plusieurs photons (multiphotonique). La nonlinéarité est exploitée de manière plus largement que dans la photocommutation, par exemple dans les réactions de polymérisation (A. Spangenberg, Mulhouse U.).

Comme mentionné précédemment, la photocommutation permet de faire varier différentes propriétés, notamment magnétiques. Des présentations ont porté sur l'exploitation de ce type de commutation, pour l'imagerie par résonance paramagnétique de spin (H. Vezin, Lille U.), ou encore sur l'étude de nano-assemblages hybrides comportant des photochromes organiques et des métaux magnétiques (P. Girard, Nantes U.). Ces propriétés magnétiques peuvent être combinées à la fluorescence dans ces systèmes hybrides (E. Ishow, Nantes U.) pour l'imagerie multimodale (IRM, fluorescence). La fluorescence est également présente dans les nanomatériaux (nanoparticules, nano-bâtonnets, etc.) avec une forte dépendance des propriétés en fonction de la taille (T. Asahi, Ehime U.). Ces nanomatériaux ont pu être insérés comme marqueurs dans des cellules HeLa (lignée cellulaire cancéreuse). Des effets tels que le transfert d'énergie à partir de molécules luminescentes, dont la portée typique est de quelques nanomètres, sont observés dans les nanoparticules. Ils sont exploités pour amplifier la commutation d'émission de lumière de nanoparticules de molécules fluorescentes photochromes, autrement dit permettre le basculement d'un état émissif vers un état éteint de ces objets (T. Fukaminato, Kumamoto U.). La combinaison de nanoparticules métalliques avec des entités photochromes permet le basculement réversible par la lumière, des propriétés plasmoniques (amplification du champ électromagnétique), typiques des nanoparticules ou nano-bâtonnets métalliques (G. Laurent, ENS Cachan).

Des effets liés à des changements morphologiques ou d'états de surface, par stimulus lumineux ou mécanique ont été également présentés. Ceux-ci conduisent à des changements géométriques de structures auto-assemblées en surface (K. Matsuda, Kyoto U.), à des commutations entre des états de surface hydrophile et hydrophobe (K. Uchida, Ryukoku U.), ou encore à des changements de propriétés d'émission de lumière de matériaux par action mécanique tel que l'écrasement (F. Ito, Shinshu U.).

14 présentations par affiche, sur des sujets similaires, ont complété la présentation des activités des participants.

Les échanges ont été dynamiques et fructueux : les questions à l'issue des exposés ont été prolongées pendant les pauses café ou le cocktail, et les discussions autour des affiches ont eu lieu quasiment sans discontinuer durant la pause méridienne et les pauses café.

▪ **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Le symposium a été à la fois l'occasion d'exposer les résultats d'un nombre important de collaborations franco-japonaises dans le domaine de la photochimie, en particulier d'équipes de recherche issues du GDRI PHENICS et de discuter de développements thématiques futurs.

Les évolutions et les trajectoires thématiques ont montré des points de convergence franco-japonaise quant à l'orientation scientifique future de ces équipes : le perfectionnement des performances des molécules photochromes par des designs moléculaires originaux, la fabrication de nanomatériaux, l'exploitation de phénomènes qui ont lieu à l'échelle nanométrique (transfert d'énergie, effets plasmoniques) en combinant notamment à cette échelle photocommutation, luminescence, magnétisme, ou encore la recherche combinant des effets mécaniques. Ces phénomènes donnent

lieu à des effets synergiques ou d'amplification, dont les retombées directes sont liées à l'imagerie (en particulier biologique) ou l'affichage (notamment holographie) à haute résolution, ou de manière générale l'économie d'énergie.

Les équipes françaises et japonaises, qui collaborent sur ces thèmes, présentes lors du symposium, ont un projet de LIA NanoSynergetics *, déposé au CNRS pour une demande de labellisation et de soutien. Une perspective future est la création d'un laboratoire international avec implantation commune. Côté japonais, la motivation pour ce projet est très grande. Un consortium sur ces thèmes, PhotoSynergetics *, acteur essentiel à la fois dans le paysage japonais et dans les relations avec les équipes françaises, constitue l'interlocuteur dans cette opération. Il est dirigé par H. Miyasaka (Osaka U.), participant très actif dans les échanges avec la France et présent lors du symposium, et est doté d'un financement majeur, dont une partie est dédiée aux échanges internationaux. Dans le passé, un consortium similaire, dirigé par M. Irie, a été la contrepartie japonaise du GDRI PHENICS, et a énormément contribué au succès de ce réseau et aux développements de véritables collaborations à partir de ce dernier. Deux chercheurs français, actifs dans le projet de LIA, sont invités à la prochaine réunion annuelle de PhotoSynergetics (Osaka, juin 2016).

Les objectifs du symposium ont été atteints, du point de vue des scientifiques présents, sur le plan de la participation des équipes de recherche et des échanges scientifiques. Le lieu du symposium a impressionné les participants (en particulier japonais), à la fois par son caractère prestigieux et symbolique et par les moyens logistiques mis en œuvre pour faciliter les travaux et les échanges. Les organisateurs scientifiques remercient vivement l'Ambassade de France au Japon et son ministère de tutelle pour leur soutien et leur présence.

▪ **ACRONYMES ET NOTES**

GDR PHENICS	Groupement de recherche international sur la PHotocommutation des molEcules organIques, systèmes & appliCationS (PHoto-switchableE organIC molecular systems & deviceS) Pays participants : France (17 équipes), Japon (25 équipes), Allemagne, Chine, Russie Coordinateurs France et Japon : J.C. Micheau (France, 2008-2011), K. Nakatani (France, 2012-2015), M. Irie (Japon, 2008-2011), Y. Yokoyama (Japon, 2012-2015), M. Sliwa (France, chargé des relations Japon, 2012-2015) http://www.photochromism.org
JSPS	Japan society for the promotion of science Site internet de l'association des anciens boursiers francophones de la JSPS http://anciens.jsps.fr/
LIA Nano-synergetics	New switching nano-materials using cooperative effects: from the understanding to the design of new photonic materials Projet de laboratoire international associé (demande en cours au CNRS pour labellisation et soutien), ENS Cachan (K. Nakatani, laboratoire PPSM), Lille U. (M. Sliwa, laboratoire LASIR)
Photosynergetics	Application of cooperative excitation into innovative molecular systems with high-order photofunction Bénéficie d'une aide importante du MEXT dans le cadre des Grant-in-aid for scientific research on innovative areas. http://photosynergetics.jp/en/index.html

▪ **ORGANISATEURS SCIENTIFIQUES**

H. Miyasaka (Osaka U., PhotoSynergetics) - miyasaka@chem.es.osaka-u.ac.jp

K. Nakatani (ENS Cachan, CNRS, GDR PHENICS) - nakatani@ppsm.ens-cachan.fr

M. Sliwa (Lille U., CNRS, GDR PHENICS) - michel.sliwa@univ-lille1.fr

Y. Yokoyama (Yokohama National U., GDR PHENICS) - yyokoyam@ynu.ac.jp

▪ **PROGRAMME DU SYMPOSIUM**

10:00-10:25 Opening: S. Codina (Attaché for Science and Technology, Embassy of France in Japan)
K. Nakatani (ENS Cachan, IRG Phenics) & Y. Yokoyama (Yokohama National Univ., IRG Phenics)

10:25-11:40 Trends in photochemistry

10:25-10:50 M. Irie (Rikkyo Univ.) *Making and Breaking Bonds with Light: Photochromism of Diarylethens*

10:50-11:15 D. Bassani (Bordeaux Univ.) *Towards high-resolution OLED devices*

11:15-11:40 H. Masuhara (National Chiao Tung Univ.) *Laser trapping chemistry*

11:40-12h00 Coffee break

12:00-13:00 Toward an international laboratory & examples of fruitful exchange I

12:00-12:20 H. Miyasaka (Osaka Univ.) *Control of Photochemical Reactions by Multiple-Photon Processes*

12:20-12:40 M. Sliwa (Lille Univ.) *Photochromism for ultrafast nanoscopy*

12:40-13:00 J. Abe (Aoyama Gakuin Univ.) *Applications of fast photochromic molecules*

13:00-14:20 Lunch break + Poster

14:20-15:40 Toward an international laboratory & examples of fruitful exchange II

14:20-14:40 T. Kawai (NAIST) *Toward Quantitative Use of Light with Photochromic Compounds*

14:40-15:00 G. Laurent (ENS Cachan) *Hybrid and molecular photoswitchable nanomaterials*

15:00-15:20 T. Asahi (Ehime Univ.) *Photochemistry of organic nano-colloids*

15:20-15:30 A. Spangenberg (Mulhouse Univ.) *Exploiting two photon polymerization reaction for 3D Microfabrication*

15:30-15:40 T. Fukaminato (Kumamoto Univ.) *Efficient Fluorescence Photoswitching based on the Energy Transfer*

15:40-16:00 Coffee break

16:00-17:40 Toward an international laboratory & examples of fruitful exchange III

16:00-16:20 K. Matsuda (Kyoto Univ.) *Sophisticated Photoresponsive System Based on Self-Assembly of Photochromic Molecules*

16:20-16:40 E. Ishow (Nantes Univ.) *Photochromic hybrid systems toward nanoparticle organization*

16:40-17:00 K. Uchida (Ryukoku Univ.) *Photocontrol of Superhydrophobicity and Superhydrophilicity on Photoresponsive Surfaces*

17:00-17:20 H. Vezin (Lille Univ.) *Photochemistry with advanced EPR spectroscopy*

17:20-17:30 F. Ito (Shinshu Univ.) *Crystal formation process observed by the fluorescence color changes*

17:30-17:40 P. Girard (Nantes Univ.) *Hybrid photochromic and magnetoactive nanomaterials*

17:40 -18:00 Closing: P. Codognet (Director of the Regional Office of CNRS for North Asia)

K. Nakatani (ENS Cachan, IRG Phenics) & H. Miyasaka (Osaka Univ., Photosynergetics)

18:00-20:30 Cocktail opening: J. Maleval, Counsellor for Science and Technology, Embassy of France in Japan & K. Tokumaru, Professor emeritus and former Vice-president for research development, Univ. Tsukuba.

▪ **LISTE DES PARTICIPANTS**

Jiro	Abe	Aoyama Gakuin University
Tsuyoshi	Asahi	Ehime University
Dario	Bassani	Bordeaux University
Arnaud	Brosseau	ENS Cachan - Paris Saclay University
Sebastien	Codina	French Embassy
Philippe	Codognet	CNRS North Asia Office
Cécile	Delbecq	Nikon-Essilor
Pierre	Feuardant	French Embassy
Tsuyoshi	Fukaminato	Kumamoto University
Pauline	Girard	Nantes University
Masahiro	Irie	Rikkyo University
Yukihide	Ishibashi	Ehime University
Elena	Ishow	Nantes University
Syoji	Ito	Osaka University
Fuyuki	Ito	Shinshu University
Rui	Kanazawa	Nara Institute of Science and Technology
Tsuyoshi	Kawai	Nara Institute of Science and Technology
Hisakazu	Keicho	Formation Ex
Yoichi	Kobayashi	Aoyama Gakuin University
Yasutaka	Kojima	Aeon Bank
Guillaume	Laurent	ENS Cachan - Paris Saclay University
Jacques	Maleval	French Embassy
Hiroshi	Masuhara	National Chiao Tung University
Kenji	Matsuda	Kyoto University
Nathan	McClenaghan	Bordeaux University
Hiroshi	Miyasaka	Osaka University
Katsuya	Mutoh	Aoyama Gakuin University
Tetsuya	Nakagawa	Yokohama National University
Kazuki	Nakamura	Nanofoto
Takuya	Nakashima	Nara Institute of Science and Technology
Keitaro	Nakatani	ENS Cachan - Paris Saclay University
Narumi	Oka	Shinshu University
Simon	Olivier	Air Liquide
Cédric	Rentier	Pharmacy and Life Sciences Tokyo University
Isabelle	Sasaki	Toulouse University
Mami	Sasaki	Market Developers Inc
Aki	Sato	French Embassy
Arisu	Shigeta	Yokohama National University
Michel	Sliwa	Lille University
Olivier	Soppera	Haute-Alsace University
Arnaud	Spangenberg	Haute-Alsace University
Jia	Su	Leuven University
Mitsuyoshi	Takahara	Phoenix
Katsumi	Tokumaru	University of Tsukuba
Takashi	Ubukata	Yokohama National University
Kingo	Uchida	Ryukoku University
Kanako	Une	Osaka University
Hervé	Vezin	Lille University
Yasushi	Yokoyama	Yokohama National University
Yusuke	Yoneda	Osaka University