

La lumière sur les nanomatériaux au service de la lumière

Eléna Ishow, Mireille Blanchard-Desce et Dario M. Bassani

Résumé	Les nanomatériaux sont définis par des dimensions proches des longueurs d'onde de la lumière visible. De ce fait, ils interagissent spontanément avec les ondes électromagnétiques pour donner lieu à des phénomènes d'interférence, d'absorption ou d'émission qui peuvent être inhabituels en vue de leur composition chimique. À l'instar des papillons qui utilisent la nanostructuration de la surface de leurs ailes pour générer une variété de couleurs, les scientifiques commencent à maîtriser ces phénomènes et à les utiliser pour façonner la lumière à leur gré. Parmi les nombreuses applications possibles, cet article décrit celles traitant de la bio-imagerie et de la conversion de la lumière pour les dispositifs photovoltaïques.
Mots-clés	Photoluminescence, nanoparticules à base de petites molécules organiques, bio-imagerie, cellules photovoltaïques.
Abstract	Light on nanomaterials serving light Nanomaterials have structural dimensions whose size is near the wavelength of visible light. Because of this, they spontaneously interact with electromagnetic waves to give rise to interference phenomena, or enhanced absorption and emission of light that may be considered unusual in view of their chemical composition. For example, the striking colors of butterfly wings are due to the nanoscale structuration of their surface rather than to colored pigments. Scientists have started mastering and using these phenomena to shape light in new ways, thus opening new prospects for the use of light in many fields. Among the many possible applications, this article presents recent advances in bio-imaging and light conversion in solar cells.
Keywords	Photoluminescence, fluorescent organic nanoparticles (FONs), bio-imaging, solar cells.

Nouveaux nanomatériaux pour la photonique et la bio-imagerie

La visualisation *in vitro* de cellules, d'organismes biologiques ou encore de tissus, et la compréhension des interactions et des mécanismes développés impliquent de nos jours le recours systématique à des marqueurs émettant de la lumière [1-2]. L'incursion de la lumière comme outil dans le monde vivant est telle qu'une très vaste panoplie de systèmes moléculaires sensibles à l'environnement (pH, polarité, viscosité, force ionique, ions) et bioconjugués (protéines, anticorps, nucléotides, sucres...) est désormais mise à disposition des biologistes pour sonder, quantifier ou activer des processus biologiques grâce à des techniques de microscopie optique toujours plus sensibles et résolues spatialement [3-4].

Aux côtés des sondes moléculaires classiquement employées (fluorophores et protéines fluorescentes), les nanoparticules photoactives se sont récemment imposées pour pallier les limitations rencontrées en termes de photostabilité, de détection combinée (multiplexage) et de suivi thérapeutique *in vivo* [5]. Ces nanoparticules sont en effet caractérisées par des brillances sous excitation à un photon $\epsilon\phi_f$ et à deux photons $\sigma\phi_f$ (où ϵ et σ désignent respectivement le coefficient d'absorption molaire et la section efficace d'absorption à deux photons à une longueur d'onde donnée, et ϕ_f se réfère au rendement quantique de fluorescence du composé en solution) supérieure respectivement à $10^6 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$ et 10^6 GM (avec $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ particle}^{-1}$), soit plus de trois à quatre ordres de grandeurs plus élevées que celles de leurs

homologues moléculaires, les rendant moins sensibles au photoblanchiment et permettant de réduire l'intensité de la lumière de sonde, et de ce fait le signal d'autofluorescence parasite émis par les chromophores naturels (*figure 1*).

De plus, leurs dimensions nanométriques – de l'ordre de quelques nm à quelques centaines de nm tout au plus –, bien inférieures à celles d'une cellule ou d'une bactérie ($> 1\text{-}10 \mu\text{m}$), ouvrent la voie vers de nouveaux mécanismes d'internalisation (de type endocytose, médiée ou non par des récepteurs de type clathrine ou cavéoline) et de pénétration des tissus cancéreux par effet EPR (« enhanced permeability and retention »). L'incorporation additionnelle par greffage ou par dopage de substances actives et de fonctions de vectorisation transforme alors ces nanoparticules, caractérisées par un contraste élevé et une accumulation sélective, en véritables outils thérapeutiques pour tracer avec fiabilité la biodistribution des principes actifs administrés après extraction et excitation des organes ou illumination au travers de tissus peu épais ($< 3\text{-}4 \text{ mm}$).

Originellement, deux types de nano-architectures ont été développés [6] : d'une part des nanoparticules inorganiques « massives » de quelques nm de diamètre, intrinsèquement émissives comme les puits quantiques (« quantum dots », notés QD), les oxydes de terres rares (notamment à base d'ytterbium Yb^{3+}), les nanodiamants et plus récemment les nanoparticules de silicium, et d'autre part les nanomatrices et les nanocapsules à base de silice, de polymères (nanolatex), de dendrimères, de phospholipides ou de surfactants (vésicules, micelles) fonctionnalisées par des luminophores de différentes

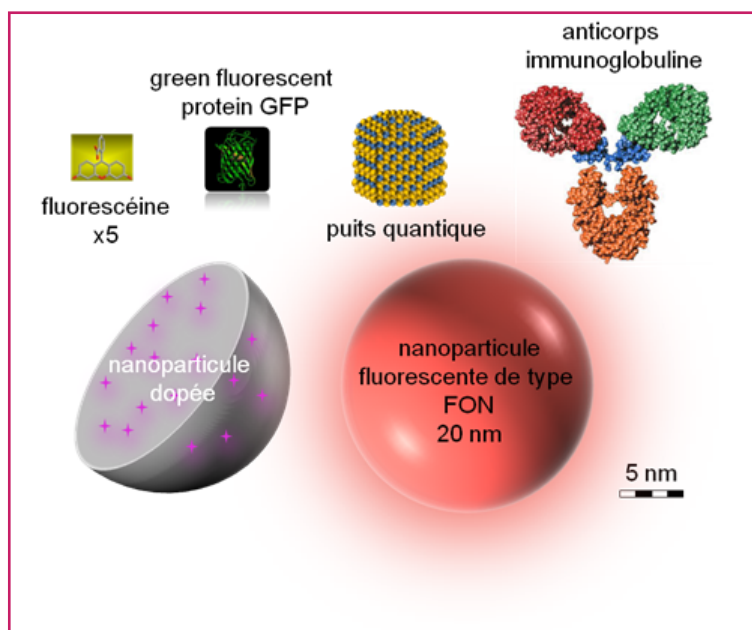


Figure 1 - Dimensions comparées de labels fluorescents moléculaires et de nanoparticules émissives avec celle d'un anticorps.

natures (complexes phosphorescents, molécules fluorescentes ou encore nanoparticules inorganiques émissives).

Si la première famille présente une photostabilité élevée et un signal d'émission étroit permettant une détection aisée, elle requiert néanmoins des étapes conséquentes de fonctionnalisation pour assurer une stabilité colloïdale élevée en milieu physiologique, éviter des phénomènes de désactivation non radiative par les molécules d'eau et limiter les problèmes de cytotoxicité engendrée par la présence de métaux lourds. Les nanomatrices et nanocapsules sont, quant à elles, caractérisées par une biocompatibilité supérieure et génèrent une faible mortalité cellulaire. Néanmoins, les luminophores y sont physiquement dilués du fait même de leur incorporation et peuvent subir des phénomènes indésirables de relargage conduisant à des signaux erronés.

Une troisième famille, les nanoparticules organiques fluorescentes (FON : « fluorescent organic nanoparticles »), issue de matériaux élaborés pour des applications en optique non linéaire et en électroluminescence organique, a récemment vu le jour pour répondre à ces limitations [7-9]. Ces nanoparticules reposent sur l'auto-assemblage de polymères semi-conducteurs ou de petites molécules organiques hydrophobes à fort transfert de charge. Elles sont caractérisées par un potentiel de surface naturellement très négatif (< -30 mV), d'où une faible agrégation en milieu aqueux. Leur émission élevée à l'état solide est aisément modulée par le degré de conjugaison des squelettes moléculaires retenus et résulte d'une démultiplication du motif fluorescent (jusqu'à 10^5 unités). Leurs caractéristiques structurales sont avantageusement complétées de propriétés d'imagerie multiphotonique et multimodale développées ci-après [10-11].

Lego moléculaire « interactif » pour accéder à des nanoparticules moléculaires ultrabrillantes accordables et répondant aux enjeux de l'imagerie biologique

La création de nanoparticules fluorescentes à base de colorants organiques (FON) ouvre des perspectives très

intéressantes dans le domaine de l'imagerie biomédicale [12-13]. En effet, en jouant sur leur composition, c'est-à-dire sur la nature des briques moléculaires (*i.e.* molécules dites chromophores qui les composent), il est possible d'obtenir des nanoparticules lumineuses *hyperbrillantes* dont l'émission peut être modulée du visible jusqu'au proche infrarouge [11, 14-16]. Contrairement aux quantum dots (QD), leur couleur ne dépend pas de leur taille, ce qui offre la possibilité d'accéder à une palette de nanoparticules tout-organiques de même taille et émettant à des longueurs d'onde différentes, ouvrant ainsi la voie à l'imagerie multicolore.

Cette approche repose à la fois sur une véritable ingénierie moléculaire des briques moléculaires et sur l'exploitation de ces effets de confinement ultime des colorants au sein de ces nanoparticules « pures ». Cet effet, qui est en général évité dans les nanoparticules tout-organiques à base de polymères ou de lipides, peut être ici avantageusement exploité pour modifier et moduler les réponses des sous-unités chromophoriques de la nanoparticule *via* des effets d'interaction (notamment électrostatique) favorisés par la forte proximité. Il s'agit donc d'un véritable jeu de Lego[®] interactif dans lequel non seulement la nature des briques joue un rôle, mais leur assemblage module leur couleur et leur brillance.

Il faut également souligner que la fabrication de ces nano-objets est particulièrement simple et rapide et répond à plusieurs critères de la chimie verte : le protocole de préparation implique le plus souvent des solvants inoffensifs (eau notamment), et ne nécessite ni chauffage ni refroidissement ou même activation. Enfin, la taille des nanoparticules peut être facilement modulée (typiquement de 10 à quelques centaines de nm de diamètre), tout en conservant la couleur d'émission. Il s'agit là encore d'une différence majeure par rapport aux QD.

Dans cet exercice de Lego[®] moléculaire, le choix et le design des briques moléculaires jouent donc un rôle très important car ils permettent d'influer sur les propriétés de photoluminescence des FON (brillance, couleur). De façon tout à fait frappante, l'ingénierie moléculaire des sous-unités chromophoriques constituant les nanoparticules permet également de moduler leurs propriétés de surface dans une véritable dimension « bottom-up » de l'approche. Les propriétés de surface sont particulièrement importantes car elles déterminent la stabilité (particulièrement la stabilité colloïdale) des nanoparticules et influent fortement sur leur devenir en milieu biologique, paramètre crucial pour une utilisation en imagerie biomédicale [14].

Ainsi, des nanoparticules ultra-brillantes biocompatibles ont pu être obtenues et utilisées en imagerie *in vivo* chez le petit animal pour réaliser une véritable angiographie ultrasensible du *Xenopus* (imagerie des microvaisseaux sanguins du têtard de Xénope, modèle utilisé en biologie du développement), sans aucun effet toxique avéré (*figure 2*). Au-delà de la prouesse en termes de résolution et de sensibilité, ces résultats démontrent que la voie organique basée sur l'assemblage spontané de chromophores spécialement conçus en amont constitue une piste extrêmement prometteuse pour l'imagerie biomédicale.

Un autre critère très important pour l'utilisation de ces nanoparticules en imagerie du vivant concerne leur photostabilité. Un des atouts majeurs des QD, à l'origine avec leur forte brillance de leur grande popularité pour l'imagerie biologique, est leur incontestable avantage – par rapport aux fluorophores organiques notamment – en termes de résistance au photoblanchiment sous forte irradiation lumineuse.

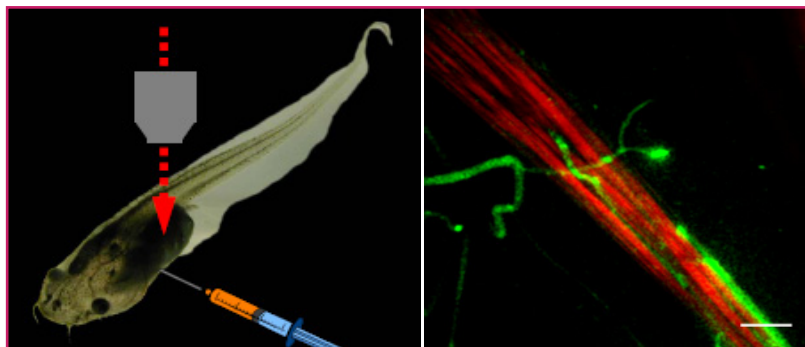


Figure 2 - Angiographie (à droite) du système vasculaire alimentant les muscles de la queue du têtard de *Xenopus laevis* (à gauche) par microscopie de fluorescence biphotonique (excitation à 820 nm) après injection intracardiaque de nanoparticules ultrabrillantes à base de chromophores (d'après [14]).

Ceci constitue notamment un atout majeur pour ce qui relève de l'imagerie de molécules ou de particules uniques. Or nous avons montré qu'il était possible d'accéder à des nanoparticules tout-organiques à base de chromophores présentant également une photostabilité exaltée [16]. Cette propriété majeure a permis de réaliser un *suivi spatiotemporel de particules uniques*, ouvrant la voie à une imagerie dynamique de molécules uniques. Cet aspect est particulièrement prometteur pour l'imagerie du vivant car il permet d'espérer atteindre une visualisation – à l'échelle moléculaire – de processus dynamiques collectifs impliqués dans le fonctionnement cellulaire.

En résumé, le confinement au sein des nanoparticules de chromophores spécialement conçus pour accéder à des nanoparticules luminescentes combinant brillance, biocompatibilité et photostabilité accrue constitue une illustration frappante du potentiel de la *nanophotonique moléculaire* pour l'imagerie biologique. La dimension d'assemblage à l'échelle nanométrique de modules chromophoriques qui « se voient et se parlent » ouvre des perspectives tout à fait attractives, tant du point de vue des applications en imagerie biologique que dans le domaine des matériaux.

Ainsi il est possible d'amplifier l'émission de lumière dans des nanoparticules moléculaires *bicomposants*, c'est-à-dire constituées d'un cœur et d'une coque différente (figure 3). Le choix de paires de chromophores « intelligents » complémentaires (colorants de type dipolaire) permet en effet de réaliser de façon extrêmement efficace un processus de transfert d'énergie de la coque de la nanoparticule vers le cœur, mais également d'amplifier de manière notable l'émission de luminescence [17]. Cet effet d'exaltation de la luminescence est

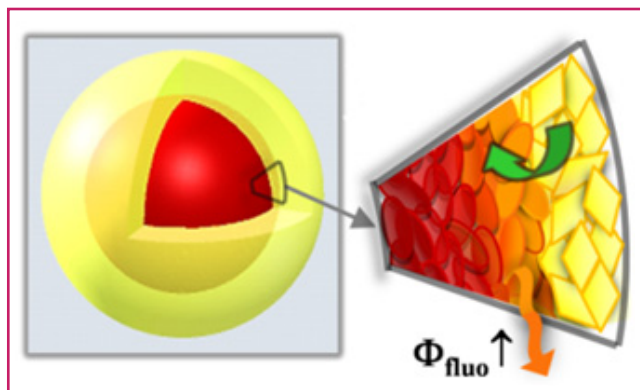


Figure 3 - Exaltation de la luminescence dans des nanoparticules organiques cœur-coque préparées à partir d'un duo adapté de chromophores (jaune et rouge) complémentaires (d'après [17]).

lié à la création de champs électriques localisés à la nano-interface entre cœur et coque, et n'est pas sans rappeler les effets de plasmonique jusqu'ici réservés aux nanomatériaux constitués de métaux nobles. Les potentialités de la chimie moléculaire à dépasser ses frontières n'ont donc pas fini de surprendre !

Nanomatériaux pour la conversion de l'énergie

La conversion de l'énergie est un vaste domaine de recherche qui revêt une importance particulière dès que l'on s'intéresse au problème de l'approvisionnement en énergie de l'humanité. Ce point est traité en profondeur dans les quatre articles du chapitre « Énergie » de ce numéro spécial (p. 51-74), et nous nous intéressons ici à l'utilisation de nouveaux matériaux pour « façonner » la lumière afin d'en extraire le maximum d'énergie. Nous sommes déjà bien habitués à véhiculer et à transformer à souhait les formes d'énergies courantes telles l'électricité et la chaleur, mais comment stocker ou transformer la lumière ? Nous verrons que les scientifiques ont su faire preuve de grande ingéniosité pour arriver à manipuler la lumière [18].

Une méthode très simple pour changer l'énergie des photons d'un flux, par exemple en déplaçant la longueur d'onde vers les énergies plus basses, est d'utiliser la différence entre la lumière absorbée par une molécule luminescente et celle émise. Ceci repose sur le fait que tout système absorbe à des énergies plus élevées que celles auxquelles il émet en raison de la relaxation vibrationnelle de l'état excité. La différence énergétique entre la lumière absorbée et celle émise, connue comme le déplacement de Stokes, est facilement compréhensible en examinant un diagramme de Jablonski-Perrin (figure 4A). Bien que trivial en apparence, le fait de convertir de la lumière UV en lumière visible peut contribuer à augmenter l'efficacité et la longévité des cellules solaires. En effet, les UV ont le double inconvénient de ne pas être transmis par les protections en verre ou en plastique et d'être potentiellement dommageables pour les cellules solaires à base de composés organiques.

En sens inverse, réussir à créer de la lumière visible bleue à partir de lumière rouge peut sembler une gageure, mais cela permettrait d'augmenter considérablement le rendement des cellules solaires de nouvelle génération qui absorbent peu aux longueurs d'onde de plus faible énergie (rouges) émises par le Soleil. Les systèmes les plus communs utilisent un cristal optique capable de mélanger deux faisceaux pour en générer un nouveau dont la fréquence est la somme de celles des faisceaux entrants mais dont l'intensité est plus faible. Cependant, ces systèmes sont chers, de faible rendement, et ne sont pas adaptés aux applications sur grandes surfaces tels les panneaux solaires. Pour parvenir au même résultat, il est possible d'utiliser des molécules pour emmagasiner l'énergie des photons, le temps de l'échanger entre chromophores. Dans des systèmes bien choisis, tels ceux initialement proposés par Castellano *et coll.* [19], l'absorption de lumière infrarouge par des complexes organométalliques permet de générer une concentration d'états triplets suffisante pour que l'annihilation triplet-triplet en singulet devienne efficace. Celle-ci produit un état excité à plus haute énergie capable de sensibiliser un fluorophore tel l'anthracène, qui émet une lumière bleue (figure 4B). Depuis, l'équipe de Ziessel (Université de Strasbourg) a pu lever une limitation importante de cette approche en proposant des luminophores permettant de mieux

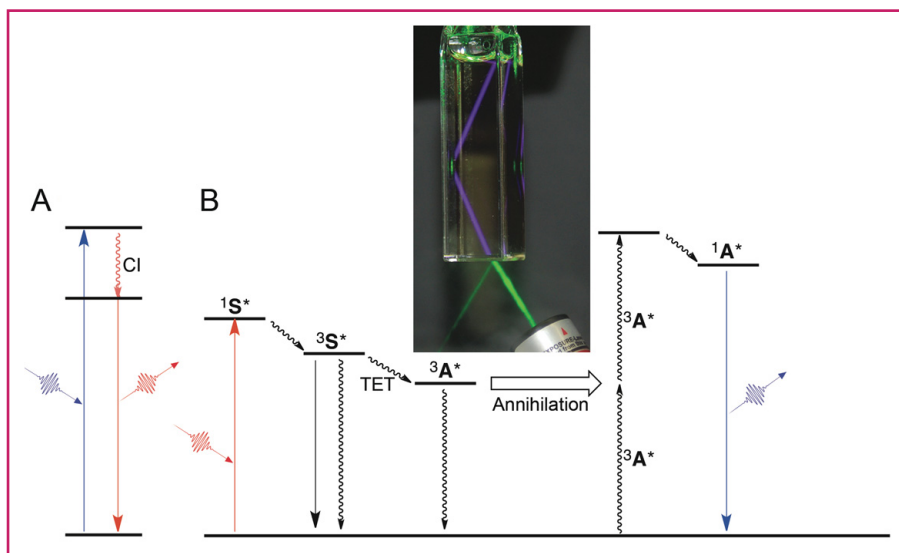


Figure 4 - Conversion de l'énergie lumineuse : (A) un photon de plus haute énergie (bleu) est absorbé et réémis en photon de plus basse énergie (rouge) après un phénomène de conversion interne (CI) qui dissipe une partie de l'énergie. Plus contre-intuitif, deux photons de plus basse énergie peuvent être convertis en un seul de plus haute énergie par un système chimique (B). Ceci est visible à l'œil nu grâce à un laser pointeur vert dont le faisceau devient bleu en traversant une cellule contenant de l'antracène. Photo reproduite de [19] avec l'aimable autorisation d'Elsevier.

ajuster la longueur d'onde de la lumière émise [20]. Un système tout-organique, sans photosensibilisateur triplet à base de métaux de transition, a même été décrit récemment [21], et l'extension vers des systèmes polymères est en bonne voie [19].

L'utilisation de matériaux de dimensions nanométriques est une voie prometteuse pour améliorer le rendement des cellules solaires organiques qui est généralisable car elle ne dépend pas de la nature chimique des composés utilisés. Dans cette approche, des nanoparticules métalliques sont incorporées à la couche active pour augmenter le nombre de photons absorbés par la cellule et favoriser la dissociation des excitons en charges libres. Ce double effet provient de l'exaltation du champ électromagnétique en proximité des nanoparticules métalliques qui favorise la dissociation des états excités et la dispersion de la lumière par ces nanoparticules, ce qui a pour effet d'augmenter la longueur du parcours moyen du faisceau lumineux dans la couche active de la cellule. L'exaltation du champ électromagnétique entre des nanoparticules a été étudiée par les chercheurs de l'Institut Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence qui ont trouvé une augmentation de 50 % en lumière absorbée dans des couches minces, dès lors qu'elles incorporent des nanoparticules d'argent de 40 nm [22].

Références

- [1] Vendrell M., Zhai D.T., Er J.C., Chang Y.T., Combinatorial strategies in fluorescent probe development, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, p. 4391.
- [2] Berezin M.Y., Achilefu S., Fluorescence lifetime measurements and biological imaging, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 2641.
- [3] Stender A.S., Marchuk K., Liu C., Sander S., Meyer M.W., Smith E.A., Neupane B., Wang G., Li J., Cheng J.-X., Huang B., Fang N., Single cell optical imaging and spectroscopy, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 2469.
- [4] Sapsford K.E., Algar W.R., Berti L., Gemmill K.B., Casey B.J., Oh E., Stewart M.H., Medintz I.L., Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 1904.
- [5] Jokerst J.V., Gambhir S.S., Molecular imaging with theranostic nanoparticles, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 1050.
- [6] Lim E.-K., Kim T., Paik S., Haam S., Huh Y.-M., Lee K., Nanomaterials for theranostics: recent advances and future challenges, *Chem. Rev.*, **2014**, *115*, p. 327.
- [7] Fischer I., Kaeser A., Peters-Gumbs M.A.M., Schenning A.P.H.J., Fluorescent-conjugated polymer dots versus self-assembled small-molecule nanoparticles: what's the difference?, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 10928.
- [8] Wu C., Chiu D.T., Highly fluorescent semiconducting polymer dots for biology and medicine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 3086.
- [9] Ishow E., Brosseau A., Clavier G., Nakatani K., Tauc P., Fiorini-Debuisschert C., Neveu S., Sandre O., Leautic A., Multicolor emission of small molecule-based amorphous thin films and nanoparticles with a single excitation wavelength, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 6597.
- [10] Lee D.-E., Koo H., Sun I.-C., Ryu J.H., Kim K., Kwon I.C., Multifunctional nanoparticles for multimodal imaging and theragnosis, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 2656.
- [11] Faucon A., Maldiney T., Clément O., Hulin P., Nedelec S., Robard M., Gautier N., De Meulenaere E., Clays K., Orlando T., Lascialfari A., Fiorini-Debuisschert C., Fresnais J., Ishow E., Highly cohesive dual nanoassemblies for complementary multiscale bioimaging, *J. Mater. Chem. B*, **2014**, *2*, p. 7747.
- [12] Fery-Forgues S., Fluorescent organic nanocrystals and non-doped nanoparticles for biological applications, *Nanoscale*, **2013**, *5*, p. 8428.
- [13] Patra A., Chandaluri C.G., Radhakrishnan T.P., Optical materials based on molecular nanoparticles, *Nanoscale*, **2012**, *4*, p. 343.
- [14] Parthasarathy V., Fery-Forgues S., Campioli E., Recher G., Terenziani F., Blanchard-Desce M., Dipolar versus octupolar triphenylamine-based fluorescent organic nanoparticles as brilliant one- and two-photon emitters for (bio)imaging purpose, *Small*, **2011**, *7*, p. 3219.
- [15] Amro K., Daniel J., Clermont G., Bsaibess T., Pucheault M., Genin E., Vaultier M., Blanchard-Desce M., A new route towards fluorescent organic nanoparticles with red-shifted emission and increased colloidal stability, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, p. 1903.
- [16] Genin E., Gao Z., Varela J.A., Daniel J., Bsaibess T., Gosse I., Groc L., Cognet L., Blanchard-Desce M., "Hyper-bright" near-infrared emitting fluorescent organic nanoparticles for single particle tracking, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, p. 2258.
- [17] Campioli E., Rouxel C., Campanini M., Nasi L., Blanchard-Desce M., Terenziani F., Enforcing luminescence at organic nanointerfaces: luminescence spatial confinement and amplification in molecular-based core-shell nanoparticles, *Small*, **2013**, *9*, p. 1982.
- [18] Wong K.-T., Bassani D.M., Energy transfer in supramolecular materials for new applications in photonics and electronics, *NPG Asia Mat.*, **2014**, *6*, p. 116.
- [19] Singh-Rachford T.N., Castellano F.N., Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, p. 2560.
- [20] Singh-Rachford T.N., Haefele A., Ziessel R., Castellano F.N., Boron dipyrromethene chromophores: next generation triplet acceptors/annihilators for low power upconversion schemes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 16164.
- [21] Cui X.N., Charaf-Eddin A., Wang J.S., Le Guennic B., Zhao J.Z., Jacquemin D., Perylene-derived triplet acceptors with optimized excited state energy levels for triplet-triplet annihilation assisted upconversion, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, p. 2038.
- [22] Duche D., Torchio P., Escoubas L., Monestier F., Simon J.J., Flory F., Mathian G., Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2009**, *93*, p. 1377.



E. Ishow



M. Blanchard-Desce



D.M. Bassani

Eléna Ishow est professeur au Laboratoire CEISAM, CNRS UMR 6230, Université de Nantes*.

Mireille Blanchard-Desce et **Dario M. Bassani** sont directeurs de recherche au CNRS à l'UMR 5255 CNRS/Institut des Sciences moléculaires, Université de Bordeaux**.

* Laboratoire CEISAM, CNRS UMR 6230, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes Cedex.
Courriel : elena.ishow@univ-nantes.fr

** Institut des Sciences moléculaires, UMR 5255 CNRS/ISM, Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence.
Courriels : mireille.blanchard-desce@u-bordeaux.fr ; d.bassani@ism.u-bordeaux1.fr