

Axe : NanoPhotonique

Spectroscopies et microscopies optiques de nanoparticules multifonctionnelles

**Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et
Macromoléculaires (PPSM – UMR8531)**

ENS-CACHAN
PPSM-CNRS 8531
Bâtiment d'Alembert 3e étage
61, avenue du Président Wilson
94235 CACHAN Cedex
Tel 01 47 40 53 38 Fax : 01 47 40 24 54
+
<http://www.ppsm.ens-cachan.fr/>

Responsable d'équipe :

Keitaro NAKATANI
nakatani@ppsm.ens-cachan.fr

Membres permanents de l'équipe :

Carine JULIEN-RABANT
carine.julien@ppsm.ens-cachan.fr

Guillaume LAURENT
guillaume.laurent@ens-cachan.fr

-
- **Activité scientifiques de l'équipe :**

Etudes optiques d'échantillons "multi-fonctionnels" nanostructurés intégrant des espèces moléculaires en association avec un composant métallique (Au ou Ag) plasmonique.

Dans les objets multi-fonctionnels, les interactions et transferts existants entre les différents composants de propriétés électroniques spécifiques conduisent à des comportements photophysiques divers et riches en termes d'énergie et d'extension spatiale. Outre la caractérisation des propriétés intrinsèques des objets (structure, hétérogénéités), l'idée est de s'attacher à la compréhension des interactions et d'en tirer parti, par exemple pour la super-résolution, via le jeu de transferts d'énergie multiples entre différentes espèces chimiques au sein d'un même nano-objet.

Au niveau des interactions photochromes-plasmons, notre intérêt est double. D'une part, via l'utilisation de substrats adhoc (particules déposées) nous nous intéressons aux signaux Raman exalté de surface (SERS) et aux signatures spécifiques des espèces photoactives d'intérêt. Ceci afin en particulier de mieux comprendre les mécanismes de commutation des photochromes, afin de les exploiter comme des modulateurs optiques à l'échelle

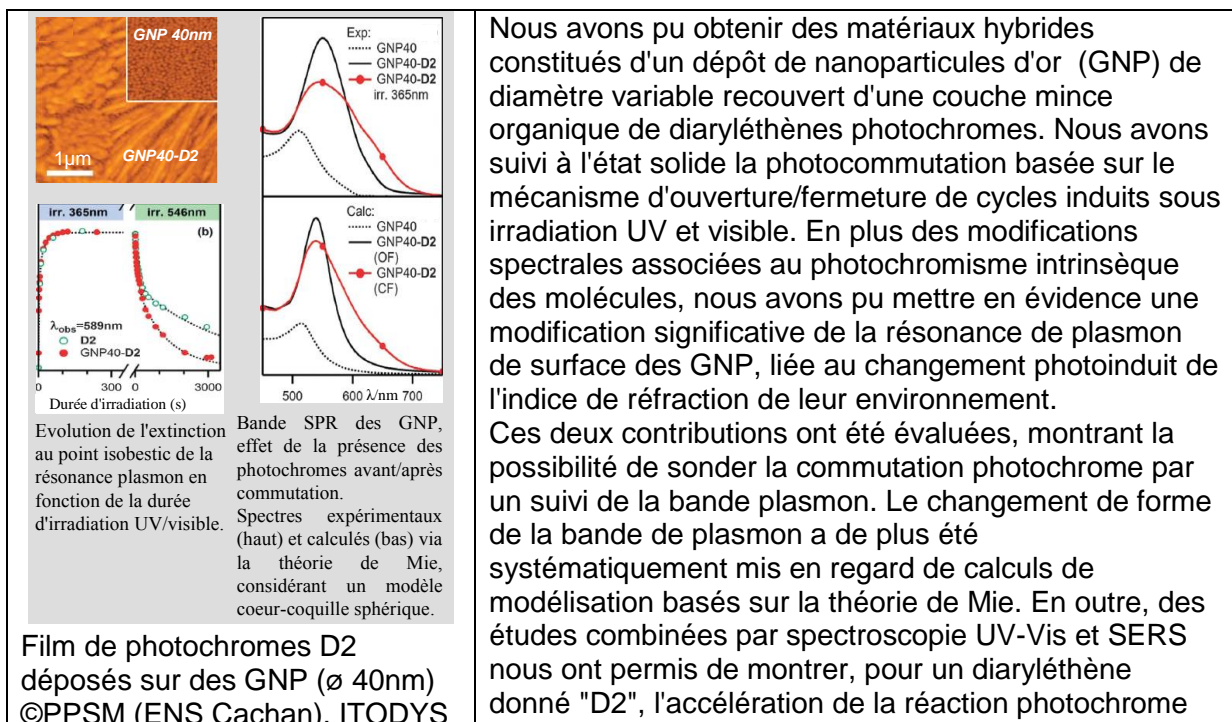
nanométrique. D'autre part, en travaillant sur des couples plasmons-molécules résonants, nous souhaitons explorer les possibilités d'exaltation locale de la commutation ou, en présence de 2 espèces moléculaires distinctes fluorophores et photochromes, d'utiliser les plasmons comme "média-teurs" des transferts d'énergie.

Nous nous intéressons aussi à une nouvelle famille de sondes photoactives et réversibles composées de photochromes et de fluorophores. Au sein de ces particules, en activant la commutation des photochromes, nous étudions l'annihilation de l'émission des fluorophores dans leur voisinage par transfert d'énergie résonant et la modulation réversible consé- quente de la brillance de la particule. Nous avons pu démontrer au niveau macroscopique une rupture de la linéarité entre émission et taux de conversion des photochromes et nous nous attachons à présent à étudier cet effet à l'échelle nanométrique, de l'objet individuel. Pour cela, nous développons un microscope dédié permettant de combiner études optiques multi-paramètres stationnaires et résolues en temps et études morphologiques par AFM.

Les particules pourront être étudiées une par une pour éliminer les effets de moyenne inhérents à leur préparation et permettront de contrôler l'évolution de la réponse en fonction des différents paramètres de synthèse. On pourra étudier l'évolution de l'intensité de la fluorescence émise en fonction de l'intensité du faisceau d'activation pour différents rapports de concentration entre les espèces moléculaires, mais également la taille et la forme de l'objet grâce à la corrélation par imagerie AFM. L'ensemble de données croisées ainsi obtenu pourra être comparé à des modèles de dynamique photophysique, l'étude de la non-linéarité du processus de commutation en fonction de la concentration fournissant des informations sur la portée de l'effet de transfert d'énergie entre espèces.

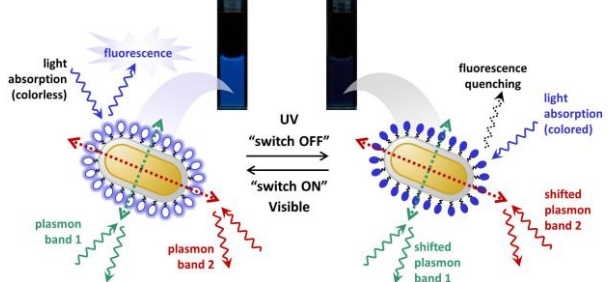
- **Recherche(s) et résultat(s) obtenu(s) dans les domaines d'actions des nanosciences :**

Interactions commutables plasmons-photochromes à l'état solide



Nous avons pu obtenir des matériaux hybrides constitués d'un dépôt de nanoparticules d'or (GNP) de diamètre variable recouvert d'une couche mince organique de diaryléthènes photochromes. Nous avons suivi à l'état solide la photocommutation basée sur le mécanisme d'ouverture/fermeture de cycles induits sous irradiation UV et visible. En plus des modifications spectrales associées au photochromisme intrinsèque des molécules, nous avons pu mettre en évidence une modification significative de la résonance de plasmon de surface des GNP, liée au changement photoinduit de l'indice de réfraction de leur environnement. Ces deux contributions ont été évaluées, montrant la possibilité de sonder la commutation photochrome par un suivi de la bande plasmon. Le changement de forme de la bande de plasmon a de plus été systématiquement mis en regard de calculs de modélisation basés sur la théorie de Mie. En outre, des études combinées par spectroscopie UV-Vis et SERS nous ont permis de montrer, pour un diaryléthène donné "D2", l'accélération de la réaction photochrome

Nanosystème à trois composants photoactifs : photochrome-fluorophore-plasmon de surface

 <p>Représentation schématique d'un nanomatériau hybride possédant jusqu'à cinq réponses spectrales distinctes suite à une excitation lumineuse. © PPSM (ENS Cachan)</p>	<p>Des nanobâtonnets d'or recouvert de silice ont été synthétisés. L'utilisation de la coquille de silice a une fonction double : servir d'espaceur et faciliter le greffage de molécules fluorescentes et photochromes par chimie click. En modifiant l'épaisseur de la couche de silice nous avons pu caractériser le couplage entre le cœur plasmonique et les unités photoactives. En paramétrant les couplages entre les trois composantes plasmonique – photochromisme – fluorescence nous avons développé un système hybride présentant cinq réponses spectrales distinctes.</p>
---	---

• **Programme de recherche :**

- ▶ **Etudes fondamentales des transferts et interactions plasmons-molécules organiques mono et bi-fonctionnelles**
- ▶ **Interactions au sein de nanoparticules tri-fonctionnelles, nouvelles sondes pour la super-résolution**
- ▶ **Nanoparticules métalliques anisotropes, systèmes bottom-up auto-organisés**
- ▶ **Interrupteur moléculaire**

• **Références :**

Travaux de l'équipe

[1] Photoswitchable interactions between photochromic organic diarylethene and surface plasmon resonance of gold nanoparticles in hybrid thin films, A. Spangenberg, R. Metivier, R. Yasukuni, K. Shibata, A. Brosseau, J. Grand, J. Aubard, P. Yu, T. Asahi, K. Nakatani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9670-9678 (2013).

[2] Specific and Nondestructive Detection of Different Diarylethene Isomers by NIR-SERS, R. Yasukuni, R. Boubekri, J. Grand, N. Félidj, F. Maurel, A. Perrier, R. Métivier, K. Nakatani, P. Yu, J. Aubard, *J. Phys. Chem. C* **116**, 16063-16069 (2012).

Travaux antérieurs des membres de l'équipe

[3] How gold inclusions increase the rate of fluorescein energy homotransfer in silica beads, M. Martini, S. Roux, M. Montagna, R. Pansu, C. Julien, O. Tillement, P. Perriat, *Chem. Phys. Lett.* **490**, 72-75 (2010).

[4] Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars, C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jackel, G. Laurent, L. Douillard, F. Charra, *Nanoletters* **11**, 402-409 (2011).

[5] Modification of excimer emission of perylene dye thin films by single silver nanocubes, R. Yasukuni, G. Laurent, K. Okazaki, M. Oki, T. Torimoto, T. Asahi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **221**, 194-198 (2011).