

La conversion ascendante de photons

Ou quand les photons s'additionnent...

Certains composés ont la capacité d'émettre de la lumière quand ils sont stimulés par une source d'excitation : ce sont des composés luminescents. Si la source d'excitation est un rayonnement lumineux, on parle alors de photoluminescence, la source étant constituée de photons. Lorsque les photons qui composent la source lumineuse sont absorbés par les composés luminescents, ces derniers accumulent un excès d'énergie et ils passent à un état appelé « état excité » (L^* , *figure 1a*). En général, une partie de cette énergie est perdue par des interactions avec les molécules avoisinantes et le solvant. Dans la molécule, le passage à l'état excité se traduit par une redistribution de la répartition des électrons dans les orbitales moléculaires. Il est souvent observé que cette redistribution n'est pas stable et que la molécule perd encore un peu d'énergie pour aller vers un état excité intermédiaire L^* , avant de réémettre de la lumière. Au total, les pertes d'énergie vont conduire à ce que l'énergie des photons réémis sera plus faible que celle des photons absorbés. L'énergie E d'un photon étant reliée à la longueur d'onde λ par la relation $E = hc/\lambda$ ($h \approx 6,63 \times 10^{-34}$ J s est la constante de Planck et $c \approx 3,0 \times 10^8$ m s⁻¹ la vitesse de la lumière dans le vide), une perte d'énergie se traduit donc par une augmentation de la longueur d'onde d'émission, λ_{em} , par rapport à la longueur d'excitation, λ_{exc} . Pour décrire ce déplacement vers les basses énergies, on parle de déplacement de Stokes, du nom du physicien anglais qui découvrit le phénomène en 1852 [1].

Dans certains cas beaucoup plus rares, l'état excité intermédiaire peut accumuler un second quantum d'énergie. Ce dernier peut notamment provenir de l'absorption d'un photon de la source lumineuse et le phénomène est appelé absorption de l'état excité (ESA, pour « excited state absorption »). La molécule passe alors à un état excité supérieur L^{**} et peut potentiellement perdre cette énergie par émission de lumière à une énergie supérieure à celle de l'excitation (à une longueur d'onde inférieure, c'est un processus anti-Stokes), produisant le phénomène de conversion ascendante de photon ou « upconversion » (UC), observé pour la première fois en 1961 grâce à l'arrivée de sources lumineuses très puissantes, les masers [2].

Parfois, l'excès d'énergie menant à L^{**} ne provient pas de l'absorption d'un second photon, mais d'un transfert d'énergie

entre L^* et une autre molécule, elle-même à l'état excité. Cette dernière revient à son état fondamental alors que L^* passe à L^{**} avant de réémettre un photon. Ce mécanisme fut appelé APTÉ, pour addition de photons par transfert d'énergie, par le Français François Auzel, qui fut le premier à le démontrer expérimentalement dès 1966 dans deux articles successifs [3] et qui est reconnu comme l'un des pères de l'UC [4]. En anglais, l'acronyme APTÉ est traduit par ETU (pour « energy transfer upconversion »).

Si les mécanismes d'ESA et ETU sont les plus efficaces en termes de conversion ascendante de photons, il est cependant important de noter qu'il en existe d'autres, beaucoup moins efficaces, tels que l'absorption à deux photons, la génération d'harmonique du second ordre, la luminescence coopérative et la sensibilisation coopérative, ou encore l'avalanche de photons [4].

La première upconversion en 2011

Pour favoriser l'UC, il est essentiel que l'état excité intermédiaire L^* possède une durée de vie suffisamment longue pour qu'il ait le temps d'absorber le second quantum d'énergie menant à L^{**} avant qu'il ne revienne à l'état fondamental. On va donc chercher à ce que la transition $L^* \rightarrow L$ soit interdite par les règles de transition telles que la règle de spin ($\Delta S = 0$, où S est le nombre quantique de spin) et la règle de Laporte ($\Delta L = \pm 1$, où L est le nombre quantique orbitalaire). Il n'est donc pas surprenant qu'une quantité importante de travaux décrivant le phénomène d'upconversion implique des ions lanthanides, pour lesquels les transitions électriques dipolaires sont interdites par la règle de Laporte (transition entre orbitales f avec $\Delta L = 0$) et très souvent également par celle de spin.

De même, cette nécessité d'une durée de vie longue de l'état excité explique pourquoi les premières découvertes du phénomène ont très longtemps concerné des composés à l'état solide, puis les nanoparticules. Dans le solide et les matrices inorganiques, les vibrations du réseau, appelées phonons (un phonon est défini comme une quasi-particule ayant l'énergie d'une vibration du réseau), ont de faibles énergies (ΔE_p , *figure 2*), typiquement inférieures à 1 200 cm⁻¹ [5]. Ces vibrations, ou plus exactement le cumul de plusieurs d'entre elles (trois dans l'exemple

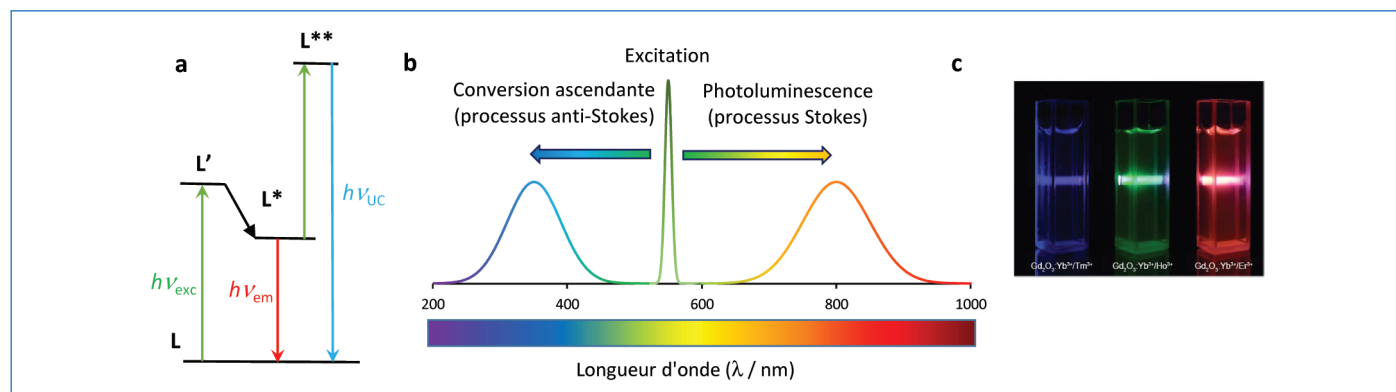


Figure 1 - a) Diagramme d'énergie représentant les phénomènes de luminescence et de conversion ascendante de photons. b) Évolution de la longueur d'onde des photons lors d'un processus de luminescence classique (droite) ou d'une conversion ascendante de photons (gauche). c) Exemples d'upconversion (UC) par irradiation proche infrarouge (980 nm) d'une solution colloïdale de nanoparticules de Gd₂O₃ dopées avec Yb/Tm, Yb/Ho et Yb/Er (de gauche à droite).

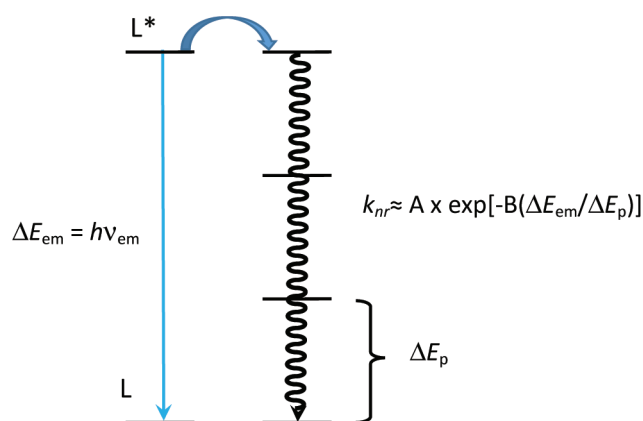


Figure 2 - Représentation des modes possibles de désactivation de l'état excité L* par émission d'un photon (désactivation radiative, bleue) ou par transfert d'énergie via les vibrations des molécules environnantes (désactivation non radiative, noire).

de la figure 2), peuvent correspondre à la différence d'énergie ΔE_{em} entre L* et L, et la désactivation de L* peut alors avoir lieu en transférant l'énergie au réseau plutôt que par l'émission d'un photon.

À une température T , la probabilité k_{nr} de transfert d'énergie au réseau par un mécanisme faisant intervenir des phonons d'énergie ΔE_p est donnée par l'équation de la figure 2, dans laquelle A et B sont des constantes [6]. Avec cette équation, on peut simplement constater que cette probabilité va décroître de façon exponentielle avec le nombre de phonons nécessaires et que les matrices présentant des énergies de phonons faibles vont défavoriser les transitions non radiatives, et donc permettre à L* de rester plus longtemps dans son état excité.

À l'échelle moléculaire en solution, l'équivalent des phonons se trouve dans les vibrations des molécules, qu'il s'agisse des ligands qui forment les complexes luminescents, ou plus simplement des molécules de solvant qui entourent ces complexes. Contrairement aux phonons des réseaux, les vibrations des molécules de solvant se trouvent généralement à des énergies plus élevées. À titre d'exemple, un spectre infrarouge de l'eau montre une bande d'absorption très intense et très large aux alentours de 3400 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations O-H. Si l'on considère alors un état excité émettant dans le proche infrarouge aux alentours 1000 nm (10000 cm^{-1}), comme la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l'ytterbium située à 980 nm (10200 cm^{-1}), on voit qu'il ne faut plus que trois transitions ($p=3$) pour combler la différence d'énergie et les transitions non radiatives deviennent prédominantes, diminuant le temps de vie de l'état excité ainsi que la possibilité d'UC. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de constater que le premier exemple d'UC à l'échelle moléculaire ne date que de 2011 [7], dans un article dans lequel Claude Piguet et ses collaborateurs ont observé le phénomène d'UC dans un assemblage supramoléculaire constitué d'une triple hélice hétérotrinucléaire contenant un ion Er^{3+} pris en sandwich par deux ions Cr^{3+} (figure 3). L'excitation de Cr^{3+} à 748 nm conduit à l'observation d'une émission dans le vert à 550 nm due au phénomène d'UC. Cependant, ce premier exemple n'a pu être observé que dans l'acétonitrile et à une température de $30,6\text{ K}$. Depuis, plusieurs exemples ont pu être détectés à température ambiante, principalement avec des composés d'erbium dans des solvants organiques [8-9], mais des avancées significatives ont également permis d'observer le phénomène dans D_2O [10], et le premier exemple d'UC à l'échelle moléculaire dans H_2O à température

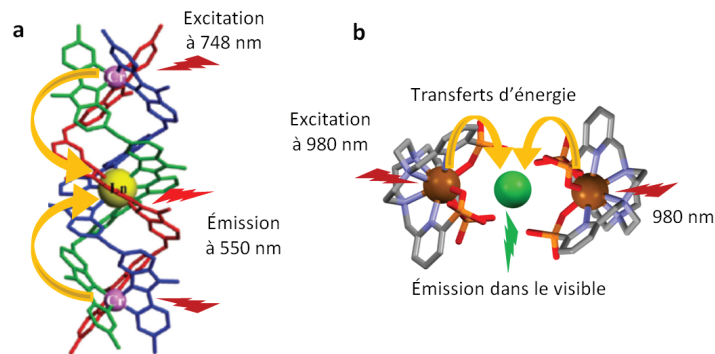


Figure 3 - Exemples de composés moléculaires montrant le phénomène d'upconversion : a) triple hélice hétérotrinucléaire de Cr^{3+} et Er^{3+} [5]; b) complexes hétéropolynucléaires de deux Yb^{3+} et un ion Tb^{3+} [11].

ambiante a été démontré cette année à partir de complexes hétéropolynucléaires composés d'ions Yb^{3+} et de Tb^{3+} [11]. Dans ces composés, l'excitation de Yb^{3+} à 980 nm conduit à un processus de transfert d'énergie coopératif qui se traduit par l'émission de Tb^{3+} dans le vert (545 nm).

Un jour, l'upconversion dans les milieux biologiques

Bien que les rendements de conversion soient encore très faibles (de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9}) [9, 11], ces exemples récents ouvrent la porte à de nouvelles générations de molécules capables de démontrer le phénomène dans l'eau. Dans cette optique, la chimie supramoléculaire, qui permet de contrôler les agencements des molécules entre elles par des interactions faibles, sera sûrement d'un grand intérêt. Dans les années qui viennent, on peut espérer le développement de composés démontrant le phénomène d'UC à l'échelle moléculaire dans les milieux biologiques, avec de nombreuses applications possibles dans les domaines de la bio-analytique (détection, imagerie), des encres anticounterfaçon, ou encore pour l'optimisation de l'efficacité de conversion des cellules solaires qui sont faiblement efficaces dans le domaine de l'infrarouge.

- [1] Stokes G.G., On the change of refrangibility of light, *Phil. Trans.*, **1852**, 142, p. 463.
- [2] Porter J., Fluorescence excitation by the absorption of two consecutive photons, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, p. 414.
- [3] Auzel F., Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1966**, 262, p. 1016; *Ibid*, Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate, 263, p. 819.
- [4] Auzel F., Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 139.
- [5] Haase M., Schäfer H., Upconverting nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 5808.
- [6] Englman R., Jortner J., The energy gap law for radiationless transitions in large molecules, *J. Mol. Phys.*, **1970**, 18, p. 145.
- [7] Aboshyan-Sorgho L. et al., Near-infrared→visible light upconversion in a molecular trinuclear d-f-d complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 4108.
- [8] Hyppänen I. et al., Photon upconversion in a molecular lanthanide complex in anhydrous solution at room temperature, *ACS Photonics*, **2014**, 1, p. 394.
- [9] Golesorkhi B., Fürstenberg A., Nozary H., Piguet C., Deciphering and quantifying linear light upconversion in molecular erbium complexes, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, p. 6876.
- [10] Nonat A., Chan C.F., Liu T., Platas-Iglesias C., Wong K.-L., Charbonnière L.J., Room temperature molecular up conversion in solution, *Nature Commun.*, **2016**, 7, p. 11978.
- [11] Nonat A., Bahamyrou S., Leconte A., Przybilla F., Mély Y., Platas-Iglesias C., Camerel F., Jeannin O., Charbonnière L.J., Molecular upconversion in water in heteropolynuclear supramolecular Tb/Yb assemblies, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, p. 1568.

Cette fiche a été réalisée par **Loïc CHARBONNIÈRE**, responsable de l'équipe Synthèse Pour l'Analyse (SynPA) (Institut pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178 CNRS/UdS, Strasbourg, l.charbonn@unistra.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.