

ÉCOLE DOCTORALE *Physique et Chimie Physique*

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Amira Mounya GHARBI

Sera soutenue le : **29 Novembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

Energy transfer dynamics in dye-loaded
organic nanoparticles studied by the mean of
ultrafast fluorescence spectroscopy

THÈSE dirigée par :

Dr. Jérémie Léonard

Directeur de recherches, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. Andrea Cannizzo

Professeur associé, Université de Berne

Dr. Michel Sliwa

Directeur de recherches, Université de Lille

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. Chloé Grazon

Chargée de recherches, Université de Bordeaux

Pr. Yves Mély

Professeur, Université de Strasbourg

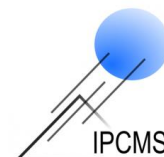
Dr. Pascal Hébraud

Directeur de recherche, Université de Strasbourg

Pr. Stefan Lochbrunner

Professeur, Université de Rostock

Energy transfer dynamics in dye-loaded
organic nanoparticles studied by the
mean of ultrafast fluorescence
spectroscopy



Résumé

L'étude du transport d'excitation électronique dans les systèmes moléculaires a suscité une attention considérable en raison de ses applications dans les dispositifs de collecte de lumière et optoélectroniques. Dans ce travail, nous étudions les propriétés de diffusion des excitons au sein de nanoparticules organiques polymères chargées de colorants. Nous utilisons diverses techniques de spectroscopie de fluorescence résolues dans le temps pour déterminer la constante de diffusion et la longueur de diffusion des excitons au sein des ONP. Tout d'abord, en utilisant la spectroscopie de fluorescence à conversion ascendante résolue en polarisation, nous examinons le déclin de l'anisotropie de fluorescence avec une résolution temporelle d'environ 200 fs. Ces mesures dévoilent les échelles de temps de transfert d'énergie d'une molécule donneuse excitée vers ses voisins les plus proches à l'état fondamental (homo-FRET). Deuxièmement, nous utilisons la spectroscopie de photoluminescence résolue dans le temps pour mesurer le déclin de la population d'excitons dépendante de la puissance d'excitation, conduisant ainsi à la détermination du taux d'annihilation des excitons. Nous utilisons une caméra à balayages de fentes avec une résolution temporelle d'environ 10 ps en conjonction avec un microscope confocal. Ce schéma de détection démontre l'impact d'un profil d'énergie d'excitation inhomogène sur la valeur apparente du taux d'annihilation. Troisièmement, nous explorons la cinétique de population des colorants donneurs lorsqu'ils sont co-encapsulés avec un accepteur fluorescent à faible concentration. Cela révèle une extinction rapide de la durée de vie de la fluorescence des donneurs, le transfert d'énergie donneur-accepteur se produisant dans un délai < 100 ps pour la concentration d'accepteur la plus faible. Enfin, de ces paramètres mesurés, nous déduisons une constante de diffusion de $\sim 0,5$ nm²/ps, ce qui donne une longueur de diffusion aussi grande que 70 nm, soit deux fois plus grande que le diamètre des ONP.

Mots clés : spectroscopie de fluorescence résolue en temps, transfert d'énergie, nanoparticules, spectroscopie de conversion ascendante de fluorescence, photoluminescence, annihilation exciton-exciton

Résumé en anglais

The study of electronic excitation transport in molecular systems has garnered significant attention due to its applications in light-harvesting and optoelectronic devices. In this work, we investigate the exciton diffusion properties within dye-loaded, polymer organic nanoparticles. These systems, designed to serve as high-brightness nanoprobe for bioimaging and biosensing, displayed a "giant" antenna effect. We employ various time-resolved fluorescence spectroscopy techniques to determine the diffusion constant and diffusion length of the excitons within the ONPs. First, by utilizing polarization-resolved up-conversion fluorescence spectroscopy, we examine fluorescence anisotropy decay with a time resolution of ~ 200 fs. These measurements unveil the timescales of energy transfer from an excited donor molecule to its nearest ground-state neighbors (homo-FRET). Secondly, we use time-resolved photoluminescence spectroscopy to measure the fluence-dependent decay of exciton population, leading to the determination of the exciton annihilation rate. We employ a streak camera with a time resolution of ~ 10 ps in conjunction with a confocal microscope. This detection scheme demonstrates the impact of an inhomogeneous excitation energy profile on the apparent value of the annihilation rate. Thirdly, we explore the population kinetics of donor-dyes when co-encapsulated with a fluorescent acceptor at low concentration within the ONPs. This reveals rapid quenching of the donors' fluorescence lifetime, with donor-acceptor energy transfer occurring within < 100 ps for the lowest acceptor concentration. Finally, from these measured parameters, we deduce a diffusion constant of ~ 0.5 nm²/ps, resulting in a diffusion length as large as 70 nm, i.e. twice as large as the ONPs diameter.

Keywords: time-resolved fluorescence spectroscopy, energy transfer, nanoparticles, fluorescence up-conversion spectroscopy, photoluminescence, exciton-exciton annihilation