



HAL
open science

Nanobulles et nanothermique aux interfaces

Julien Lombard

► **To cite this version:**

Julien Lombard. Nanobulles et nanothermique aux interfaces. Thermique [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10233 . tel-01128228

HAL Id: tel-01128228

<https://theses.hal.science/tel-01128228v1>

Submitted on 9 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE Physique et Astrophysique (PHAST)

Pour l'obtention du **DIPLÔME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le **10 Novembre 2014**

par

M. LOMBARD Julien

Nanobulles et nanothermique aux interfaces

Directeur de thèse : **M. Thierry BIBEN**

Co-directeur de thèse : **M. Samy MERABIA**

MEMBRES DU JURY :

M. GALLIERO Guillaume	Rapporteur
M. WÜRGER Alois	Rapporteur
M. BAFFOU Guillaume	Examinateur
M. CHANTRENNE Patrice	Examinateur
Mme DEL FATTI Natalia	Examinatrice
M. BIBEN Thierry	Directeur de thèse
M. MERABIA Samy	Co-directeur de thèse

Remerciements

Voilà ces trois années de thèse terminées!

Le travail présenté dans ce manuscrit a cependant commencé six mois avant le début officiel de la thèse, par un stage de M2 au sein de l'Institut Lumière Matière, alors encore Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures. Et en ce qui me concerne, il a débuté par la découverte d'un sujet de stage qui laissait présager beaucoup de questions amusantes: "La dynamique des nanobulles". Si lors du stage il n'était pas encore question de fluence laser, de nanoparticules, de tous les éléments qui constituent ce document, ces six mois m'ont décidé à la poursuite en thèse sur ce sujet et surtout avec mes directeurs: Samy Merabia et Thierry Biben. Leur investissement, leur disponibilité et leur encadrement profondément humain ne se sont jamais démentis. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Au cours de ces trois années, j'ai pu apprécier l'excellente ambiance qui règne au sein de l'équipe Modélisation de la Matière Condensée et des Interfaces de l'ILM. Je tiens à remercier les membres du groupe, Olivier, Anne, Tristan, Laurent et Dome, pour leur accueil. Merci également à François Detcheverry et Rizki Ashari avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à collaborer, ainsi qu'aux membres des services informatiques et administratifs de l'ILM, Christelle, Delphine, Fabio et Ruben, qui ont toujours répondu avec beaucoup de réactivité et de bonne humeur à mes demandes.

Il m'est impossible de conclure ces quelques mots de remerciements sans évoquer les excellents moments passés avec mes collègues et amis doctorants... Max et Thomas Dubureaudenface, Céline (dite blobette), Rabia, Lucile, ces trois années n'auraient pas eu la même saveur sans vous, pour tous les moments partagés merci! Enfin, un immense merci à mes proches et à mes parents, dont le soutien indéfectible m'est indispensable.

Table des matières

Introduction	6
I État des connaissances	9
I.1 Production de nanobulles en l'absence de nanoparticules	10
I.2 Nanobulles autour de nanoparticules chauffées: approche expérimentale	14
I.2.1 Un outil de diagnostic et de traitement	15
I.2.1.1 Hyperthermie	15
I.2.1.2 Les nanobulles comme outil de diagnostic et de destruction des cellules	17
I.2.1.3 Explosion et vaporisation des nanoparticules	20
I.2.2 Les nanobulles pour la récupération d'énergie	21
I.3 Le chauffage des nanoparticules	23
I.3.1 Interaction nanoparticule-laser et résonance plasmon	25
I.3.2 Couplage électron-phonon dans le métal	29
I.3.3 Chauffage extrême et conséquences pour les nanoparticules	34
I.3.3.1 Fusion des nanoparticules et changement de forme	34
I.3.3.2 Vaporisation des particules et réduction de taille	36
I.4 Transfert thermique de la particule au milieu environnant	37
I.4.1 Résistance thermique à l'interface entre deux milieux	37
I.4.2 Les modèles AMM et DMM	39
I.4.3 Évaluation de la résistance d'interface	43
I.4.3.1 Interface solide-solide	43
I.4.3.2 Interface solide-liquide	44
I.4.3.3 Interface solide-gaz	44
I.5 Nanobulles autour de nanoparticules chauffées: études existantes	46
I.5.1 Interaction nanoparticule-laser et détection des nanobulles	46
I.5.1.1 Spectroscopie des rayons X	46
I.5.1.2 Méthodes optiques et acoustique	47
I.5.2 Approche alternative hors résonance plasmon	51
I.5.3 Enjeux actuels	52
I.5.3.1 Seuil de production des nanobulles	52
I.5.3.2 Optimisation de la taille et de la durée d'existence des bulles	55
II Modèle	57

II.1 Description du fluide	57
II.1.1 Théorie de van der Waals	57
II.1.2 Interactions aux interfaces	60
II.1.2.1 Interface liquide-vapeur	61
II.1.2.2 Interface fluide-solide	63
II.1.3 Dynamique du fluide	65
II.2 Prise en compte de la nanoparticule	68
II.2.1 Éléments généraux	69
II.2.2 Flux thermique entre la particule et le fluide	71
II.2.2.1 Flux thermique d'origine conductive	71
II.2.2.2 Flux thermique d'origine balistique	74
II.3 Étude dimensionnelle	77
II.3.1 Équations adimensionnées	77
II.3.2 Dimensionnement	81
II.4 Méthode de résolution	82
II.4.1 implémentation des équations de conservation	82
II.4.2 Conditions aux limites	83
II.4.2.1 Conditions aux limites ouvertes ou périodiques	83
II.4.2.2 Absorption de l'onde de pression: les couches parfaitement accordées	85
III Étude des nanobulles	88
III.1 La dynamique des nanobulles	88
III.1.1 Comportement général	88
III.1.1.1 Évolution de la densité	91
III.1.1.2 Évolution de la température	92
III.1.2 État thermodynamique du fluide	97
III.1.2.1 Pression dans la bulle de vapeur	99
III.1.2.2 Pression au sein du liquide	107
III.1.3 Modélisation de la dynamique: l'équation de Rayleigh-Plesset	109
III.1.3.1 Application aux résultats de simulation	111
III.1.3.2 Validation sur un cas expérimental	115
III.2 Seuil d'apparition des nanobulles	118
III.2.1 Condition de production des nanobulles: la température spinodale	118
III.2.1.1 Considérations générales	118
III.2.1.2 Étude au seuil de vaporisation: $F_{\text{Laser}} = F_{\text{seuil}}$	122
III.2.1.3 Étude au-delà du seuil: $F_{\text{Laser}} \geq F_{\text{seuil}}$	127
III.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux	134
III.2.2.1 Modèle purement diffusif	134

III.2.2.2 Quelques considérations supplémentaires	140
III.3 Étude énergétique	141
III.3.1 Étude des pulses femtoseconde	141
III.3.1.1 Bilan énergétique	143
III.3.1.2 Régime de perte et régime efficace	145
III.3.2 Étude du flux thermique d'origine balistique	149
III.3.2.1 Détermination analytique du coefficient α	150
III.3.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux	152
III.3.2.3 Remarques complémentaires	155
III.4 Conclusions sur l'étude des nanobulles	156
IV Résistance d'interface entre un métal et un diélectrique	158
IV.1 Éléments généraux	158
IV.2 Évaluation théorique des conductances électron-phonon et phonon-phonon	159
IV.3 Étude de deux cas réels par le modèle à trois températures	163
IV.3.1 Détail du modèle à trois températures	163
IV.3.2 Résultats	167
IV.4 Application aux nanoparticules cœur-coquille	172
IV.4.1 Modèle	173
IV.4.2 Résultats	175
IV.4.3 Perspectives	177
Conclusion et perspectives	179
Références bibliographiques	184
Annexes	193
Annexe A : Détails du calcul de la tension superficielle et du profil de l'interface liquide-vapeur	194
Annexe B : Interaction solide-fluide à courte portée: densité de surface	198
Annexe C : Angle de contact et tension superficielle	203

Annexe D : Expression de la variation de température partir de l'équation de conservation de l'énergie	207
Annexe E : Expression du tenseur des contraintes visqueuses en coordonnées sphériques	209
Annexe F : Expression du tenseur des contraintes visqueuses en coordonnées cylindriques	212
Annexe G : Équivalence des écritures du tenseur de pression réversible P en coordonnées sphériques à température uniforme	214
Annexe H : Calcul de la dérivée $\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}$	215
Annexe I : Continuité de $\Delta\rho$ à l'interface solide-fluide	216
Annexe J : Détail du calcul de la conductance thermique d'interface or-vapeur d'eau G_{vap}	217
Annexe K : Calcul du libre parcours moyen	218
Annexe L : Méthode numérique d'implémentation du flux balistique	219
Annexe M : Grandeurs thermodynamiques et thermoélastiques	221
Annexe N : Évolution des nombres adimensionnés avec la température	223
Annexe O : Correspondance des unités entre les valeurs physiques et celles du modèle	225
Annexe P : Optimisation des coefficients pour le calcul des dérivées	226
Annexe Q : Représentation schématique des conditions aux limites	228
Annexe R : Seuil d'apparition des nanobulles avec un pulse de durée 0,5 ns	230
Annexe S : Volume maximum des nanobulles et énergie transmise au fluide	231
Annexe T : Seuil d'apparition des nanobulles et fluence optimale	233
Annexe U : Évaluation du flux thermique à partir de la théorie cinétique des gaz	235
Annexe V : Évaluation des paramètres thermophysiques de la silice et du silicium	240

Introduction

Depuis la fin du XX^{eme} siècle, l'avènement de techniques permettant de créer des objets de taille nanoscopique a ouvert la voie à une nouvelle physique. L'amélioration continue apportée en parallèle aux techniques d'imagerie et de spectroscopie permet désormais de caractériser et de manipuler de tels objets, mais aussi de sonder avec précision des événements se déroulant sur des échelles de temps et d'espace extrêmement réduites. De par leur nature même, les nanoparticules offrent l'opportunité d'étudier des phénomènes très localisés et ouvrent la voie à des applications où le confinement, notamment de l'énergie est un atout indispensable. Pour cette raison, les aspects fondamentaux de cette physique aux très courtes échelles sont un domaine d'étude suscitant beaucoup d'intérêt. En particulier la nanoplasmonique, possibilité d'exciter la résonance plasmon de nanoparticules à l'aide d'une impulsion laser, a ouvert la voie à la nanothermie et à l'opportunité de créer des nanosources de chaleur dans un fluide. Une application de ces phénomènes est la formation de nanobulles de vapeur autour de nanoparticules chauffées, qui sont un défi tout autant du point de vue expérimental que fondamental, en ce qu'elles se situent à la frontière de plusieurs domaines et font intervenir des phénomènes optiques, hydrodynamiques et thermodynamiques couplés.

Le travail présenté ici est consacré à l'étude de la production et de la dynamique des nanobulles de vapeur produites autour d'une nanoparticule métallique unique chauffée par rayonnement laser. Par l'utilisation de simulations numériques, nous cherchons à définir le comportement du fluide au contact de la nanoparticule avant la vaporisation et durant la durée d'existence de la bulle. Nous souhaitons notamment décrire la dynamique des nanobulles et identifier les phénomènes régissant leur génération et leurs caractéristiques principales, rayon maximum et durée d'existence en particulier.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux travaux expérimentaux et fondamentaux à la base des connaissances actuelles sur la problématique des nanobulles. Nous avons pris le parti d'introduire notre sujet à l'aide d'une approche chronologique qui nous semble bien refléter les enjeux de cette étude. Seront d'abord succinctement évoquées, dans une première partie, les découvertes fondatrices qui ont émaillé le XX^{eme} siècle et posé les bases indispensables utilisées aujourd'hui pour comprendre la formation des nanobulles, des premières études de Rayleigh en 1917 sur des microbulles d'air dans l'eau à l'avènement des techniques laser permettant de créer des nanobulles de vapeur.

Dans une seconde partie, nous donnerons un aperçu plus spécifique des résultats existants concernant les nanoparticules chauffées par laser, puis de la production de nanobulles de vapeur autour de ces particules, sur la base des applications envisagées pour ces deux sujets d'étude.

Enfin, nous décrirons successivement les processus relatifs aux interactions laser-nanoparticule et nanoparticule-fluide.

Dans le troisième chapitre sera décrit le modèle que nous avons employé pour répondre à notre problématique. Nous évoquerons dans un premier temps quelques

propriétés de l'équation d'état de van der Waals que nous avons choisie pour décrire le fluide. Nous détaillerons notamment la stratégie que nous avons adoptée pour prendre en compte la vaporisation locale du fluide propre à la production de nanobulles. Ayant détaillé la thermodynamique du fluide et la prise en compte des interfaces liquide-vapeur et solide-liquide, nous reviendrons sur la dynamique du fluide.

Dans une seconde partie, nous nous concentrerons plus particulièrement sur la prise en compte de la nanoparticule. La présence dans le système de deux éléments distincts, le fluide et la nanoparticule, suppose en effet d'établir des conditions aux limites appropriées. En particulier, nous nous intéresserons aux différents types de couplages thermiques pouvant s'établir entre la particule et le fluide, selon l'état thermodynamique de celui-ci.

La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à une analyse dimensionnelle des équations contrôlant la dynamique dans le fluide. Deux objectifs sous-tendent cette étude. Le premier est la détermination d'un système d'unités propre au modèle, dont nous détaillerons la construction. Le second objectif est l'obtention d'informations sur le comportement global du fluide et la détermination des phénomènes physiques prédominants contrôlant sa dynamique.

Enfin, nous reviendrons sur quelques aspects essentiels de l'implémentation de notre modèle. Il sera question dans cette dernière partie de la méthode de résolution des équations de conservation et de la mise en place de conditions aux limites appropriées.

Le quatrième chapitre de cette thèse est dédié aux résultats que nous avons obtenu à partir du modèle présenté précédemment. Dans un premier temps, nous aborderons la dynamique des nanobulles. Nous présenterons en premier lieu le comportement général suivi par le fluide avant et après la vaporisation, si toutefois cette dernière se produit, la production de nanobulles étant un processus à seuil. À partir de l'évolution thermodynamique au sein du fluide, nous verrons qu'il est possible de proposer une description de la vapeur et du liquide lors de la croissance et de l'effondrement de la nanobulle. Ces observations permettront ultimement la description de la dynamique des nanobulles à l'aide de l'équation de Rayleigh-Plesset, usuellement employée pour décrire les phénomènes de cavitation.

Dans un second temps, nous nous intéresserons plus particulièrement au seuil permettant de produire une nanobulle. Nous proposerons un critère permettant d'expliquer la vaporisation explosive basé sur le franchissement de la température spinodale dans le fluide au voisinage de la nanoparticule. Nous exploiterons ensuite ce critère à l'aide d'un modèle simplifié, prenant en compte des effets purement diffusifs, pour comparer nos résultats de simulations aux observations expérimentales publiées dans la littérature.

Dans une dernière partie, nous détaillerons plus particulièrement nos résultats concernant l'énergie mise en œuvre lors de l'apparition et de la croissance des nanobulles. Nous verrons qu'il est possible de distinguer plusieurs régimes de croissance des bulles, selon la puissance du pulse laser femtoseconde employée pour générer les bulles. En outre, nous aborderons l'influence du flux balistique au sein des nanobulles de vapeur sur leur taille maximale. Après avoir discuté de la façon dont est implémenté ce flux dans notre modèle, nous verrons comment les résultats de simulation, en terme de taille

des nanobulles, peuvent se comparer aux observations expérimentales.

Dans le dernier chapitre, nous ouvrirons l'étude pour prendre en compte de manière générale l'effet des couplages électron-phonon sur le transfert thermique interfacial entre un métal et un diélectrique. Ceci nous permettra de caractériser le transfert thermique près de nanoparticules hétérogènes de type cœur-coquille qui peuvent être employées pour produire des nanobulles.

Chapitre I

État des connaissances

Une bulle est un objet connu de tous dont une description minimaliste suppose la coexistence d'au moins deux phases. À l'équilibre et en l'absence de contrainte extérieure, elle adopte une forme sphérique dont le rayon R peut être quantifié par l'équation de Laplace reliant la pression en son sein P_i et celle du milieu dans lequel elle est plongée P_e :

$$P_i - P_e = \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

L'équation (1) fait intervenir la tension de surface γ du fluide à l'intérieur de la bulle, qui traduit la variation d'énergie libre F du système lors d'une variation de l'aire A de la bulle:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,\dots} \quad (2)$$

On parle de nanobulles pour des objets dont la longueur caractéristique varie de quelques nanomètres à plusieurs microns. De telles bulles ne sont pas stables en l'absence de contrainte externe. Pour s'en convaincre, il suffit d'évaluer la pression qui devrait régner au sein d'une bulle de vapeur d'eau ($\gamma \simeq 72 \text{ mJ/m}^2$) de rayon 10 nm, par exemple dans un fluide à pression atmosphérique. Cette évaluation rapide donne, en utilisant l'équation (1), $P_i = 143 \text{ bars} \simeq 143 \text{ atm}$, soit une valeur extrêmement élevée. Si elles ne sont pas stables, les nanobulles peuvent, comme c'est le cas dans l'étude qui fait l'objet de cette thèse, posséder une durée de vie qui varie de quelques picosecondes à quelques minutes. Elles peuvent également être dynamiquement entretenues, comme c'est le cas par exemple sous l'effet d'une onde sonore dans les expériences de sonoluminescence. Compte tenu de leur taille réduite et de la brièveté de leur existence, l'observation des nanobulles requiert des méthodes d'investigation très précises et offrant une résolution importante telles que la diffraction des rayons X [1] ou la microscopie électronique [2].

L'étude menée dans cette thèse est orientée plus spécifiquement vers des nanobulles de vapeur produites dans l'eau par le chauffage d'une nanoparticule métallique sous l'effet d'un pulse laser. Nous évoquerons cependant d'autres voies de production des nanobulles en raison de l'intérêt qu'elles présentent du point de vue fondamental et des applications qui peuvent en être faites. Les différentes voies de production sont représentées schématiquement sur la figure 1. Parmi les domaines dans lesquels les nanobulles suscitent un intérêt important, la recherche biomédicale est l'un des plus importants par l'exhaustivité des travaux publiés [3]. L'une des raisons en est que la génération de nanobulles est un phénomène faisant intervenir dans le fluide des changements thermodynamiques violents et localisés. Générée au sein d'une cellule du corps, une nanobulle est capable d'endommager, voire de détruire, des éléments de cette cellule dans son environnement proche.

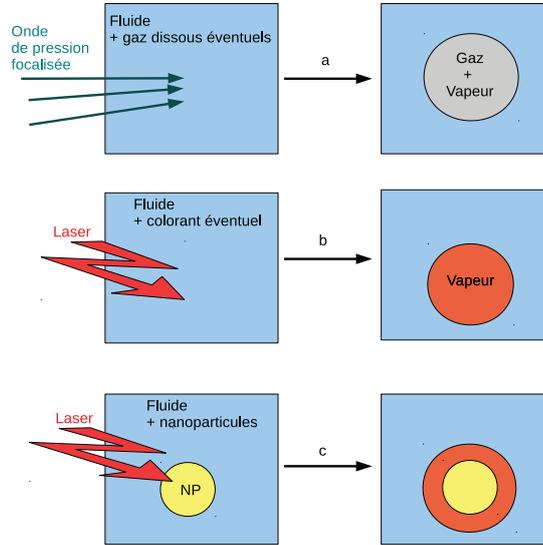


Figure 1: Représentation schématique des méthodes de production de nanobulles. a- Bulles produites par cavitation à l'aide d'une onde de pression continue, mélange de vapeur et de gaz dissous dans le fluide. b- Bulle de vapeur produite dans le fluide par rupture optique à l'aide d'un laser, en présence éventuelle d'un colorant améliorant l'absorption de la lumière. c- Bulle de vapeur produite autour d'une nanoparticule (NP) par un pulse laser.

I.1 Production de nanobulles en l'absence de nanoparticules

Parmi les premiers travaux sur la formation de bulles dans un liquide, ceux de Rayleigh en 1917 [4] ont posé des bases importantes. Notons que l'une des motivations principales de ces premières études a trait aux propriétés destructrices des bulles: leur production par cavitation lors du fonctionnement des hélices de bateaux entraîne une perte de poussée, la génération de bruits parasites et l'érosion prématurée des hélices.

Dans ses travaux de 1917, Rayleigh résout le problème de l'effondrement d'une cavité vide dans un liquide puis s'intéresse plus particulièrement à une cavité remplie de gaz soumise à une compression isotherme. Il aboutit notamment à une première équation, dite de Rayleigh, permettant la description du comportement d'une bulle à partir de la conservation de la quantité de mouvement:

$$\rho_m \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = P_i - P_e \quad (3)$$

où R , \dot{R} et \ddot{R} sont le rayon instantané de la bulle, sa vitesse et son accélération et ρ_m est la densité massique du fluide liquide. Dans l'analyse de Rayleigh, la dynamique



Figure 2: Production de bulles autour d'une hélice en rotation.

de la bulle est contrôlée par la différence de pression de part et d'autre de son interface. En 1977 Plesset et Prosperetti complètent cette étude [5] en prenant en compte la tension superficielle γ du fluide et sa viscosité de cisaillement η . Ils aboutissent ainsi à l'équation de Rayleigh-Plesset couramment employée pour décrire les phénomènes de cavitation:

$$\rho_m \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = P_i - P_e - \frac{2\gamma}{R} - \frac{4\eta\dot{R}}{R} \quad (4)$$

Cette équation a fait l'objet de nombreux développements, détaillés notamment par Lauterborn et Kurz [6] et Brenner et al. [7], prenant en compte les ondes sonores émises par la surface de la bulle dans le liquide (modèle de Gilmore et modèle de Keller-Miksis). Soulignons que l'une des difficultés dans l'utilisation de l'équation de Rayleigh-Plesset et de ses extensions réside dans la nécessité de correctement décrire la pression dans la bulle [8, 9] et à l'extérieur de celle-ci.

Du point de vue expérimental, en 1989 Gaitan met au point un dispositif permettant d'isoler une bulle: de l'eau en partie dégazée est placée dans un récipient dans lequel on crée une onde acoustique stationnaire, d'amplitude légèrement supérieure à la pression atmosphérique [10]. La pression dans le récipient devient alors périodiquement négative, entraînant une rupture au sein du liquide et la formation d'une bulle d'air par cavitation. Une telle méthode permet de générer, d'isoler et de piéger une bulle unique, offrant ainsi une voie pour confirmer les résultats théoriques. Ce type d'expérience a notamment suscité de l'intérêt car l'effondrement d'une telle bulle d'air entraîne une très forte augmentation de pression et de température au sein de la bulle. On observe alors l'émission de lumière, comme visible sur la photographie de la figure 3, un phénomène défini par le terme sonoluminescence. La compréhension de ce phénomène n'est pas encore totalement établie [11]. D'autre part, la compressibilité finie du gaz dans la bulle entraîne dans certains cas son rebond et l'émission d'une onde de pression [12], dont l'étude nécessite de décrire la dynamique des fluides au sein de chaque

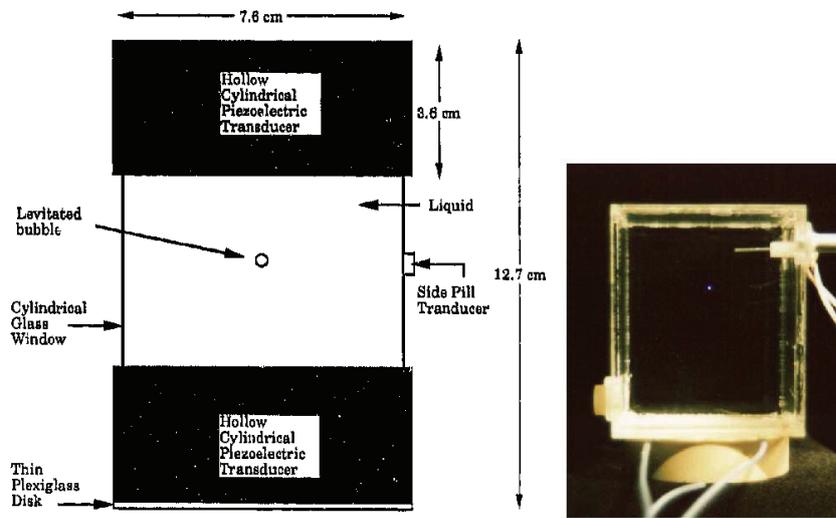


Figure 3: Dispositif expérimental pour la production et l'étude d'une bulle unique. Le point lumineux sur cette photographie est une bulle émettant de la lumière au stade ultime de son effondrement. La figure de gauche est une représentation schématique reproduite de [10]. La photographie de droite est un dispositif présenté dans [6].

phase [13]. Enfin, de manière contre-intuitive, l'utilisation de fluides plus visqueux que l'eau tend à destabiliser les bulles qui ne sont plus piégées mais adoptent une trajectoire quasipériodique [14].

Il faut souligner que les travaux présentés jusqu'ici ont pour objet principal l'étude de bulles d'air de taille micrométrique dans l'eau. S'ils ne décrivent pas exactement le phénomène qui fait l'objet de cette thèse, la génération et la dynamique de bulles de vapeur à l'échelle du nanomètre, ils ont posé des bases qui seront adaptées pour l'étude de l'ébullition explosive.

Plus récemment, d'autres méthodes de production des bulles ont été développées, basées non plus sur la cavitation par ondes sonores, mais sur l'interaction du fluide, souvent l'eau, avec un rayonnement.

L'utilisation d'un rayonnement laser extrêmement court et focalisé par une lentille permet la création dans un liquide d'un plasma [15]. Dans la zone focale du laser et par divers mécanismes d'ionisation, des électrons du milieu sont arrachés. Si une densité suffisante d'électrons libres est produite, on assiste au phénomène de rupture optique ("optical breakdown") qui se caractérise par une forte modification des propriétés physico-chimiques locales du milieu [16]. Ce phénomène est visible par l'émission de flashes de lumière [17]. Le seuil considéré pour la rupture optique dans le liquide est défini dans [16] par une densité d'électrons libres critique $\rho_e^{cr} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Pour

une valeur inférieure de la densité d'électrons libres, le plasma électronique créé par l'interaction avec le laser relaxe par thermalisation du fluide. L'utilisation de lasers extrêmement courts permet un découplage des temps caractéristiques des différents phénomènes. En effet la création du plasma a lieu durant l'interaction avec le pulse, d'une durée de quelques femtosecondes. La thermalisation du liquide par des couplages électron-vibration se déroule typiquement sur une dizaine de picosecondes. En revanche, la relaxation acoustique de l'excès de pression induit par le chauffage du fluide est de l'ordre de 110 ps. Ce temps est évalué comme la durée nécessaire à une onde acoustique partant du centre du faisceau laser, où son amplitude est maximum, pour atteindre la périphérie de la région chauffée. Dans le cas étudié dans [16], le rayon de la zone irradiée par le laser est de 168 nm. En considérant que les ondes acoustiques se déplacent à la vitesse du son dans l'eau, soit 1500 m/s, le temps caractéristique de dissipation de l'énergie accumulée lors du chauffage est de 112 ps, soit un ordre de grandeur au dessus du temps de thermalisation.

Ce fort confinement thermique induit finalement l'évacuation de l'excès de pression sous forme d'une onde de compression, suivie d'une onde de dépression qui résulte en la création d'une bulle. Les mécanismes en jeu dans ce phénomène lient la création de la bulle à une forte dépression dans le liquide. Dans [16] le critère retenu pour la formation de cette onde est le franchissement dans le fluide de la courbe spinodale cinétique¹. Par ce critère, les auteurs introduisent l'idée d'un facteur cinétique à prendre en compte pour déterminer le seuil de production d'une bulle, une analyse purement thermodynamique basée sur le franchissement de la température spinodale² n'étant pas assez fine. Notons qu'il ne s'agit pas ici exactement de cavitation au sens où ce terme est compris dans les expériences de sonoluminescence par exemple, car le liquide est également chauffé à une température de plus de 100°C. La frontière entre cavitation et ébullition est ici floue.

Le développement de méthodes permettant de générer des bulles par impulsion laser est également mis en œuvre pour étudier les phénomènes de luminescence décrits ci-dessus. Le changement des conditions expérimentales permet d'analyser l'effet de certains paramètres sur la dynamique des bulles et la durée de la luminescence induite par leur effondrement. Ainsi, ajouter du glycérol à l'eau permet d'observer l'effet de la viscosité [11].

Comme le montre la figure 4, les seuils considérés dans [16] correspondent à des échauffements très faibles ($T_{\text{seuil}} \simeq 140^\circ\text{C}$), la température de l'eau ne dépassant que de peu la température d'ébullition à pression atmosphérique. En terme de densité d'électrons libres, les auteurs précisent que ce seuil se situe à une valeur inférieure à celui permettant la rupture optique $\rho_e^{\text{seuil}} = 0,236 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

¹D'après Kiselev [18], la spinodale cinétique est le lieu du diagramme des phases pour lequel le temps moyen de formation d'un noyau critique devient plus court que le temps caractéristique contrôlant la baisse des fluctuations vers l'équilibre local. La spinodale cinétique dans un liquide peut être exprimée à l'aide de son équation d'état et de sa tension superficielle [19].

²De plus amples détails sur la construction de la courbe spinodale seront donnés dans le chapitre II consacré au modèle.

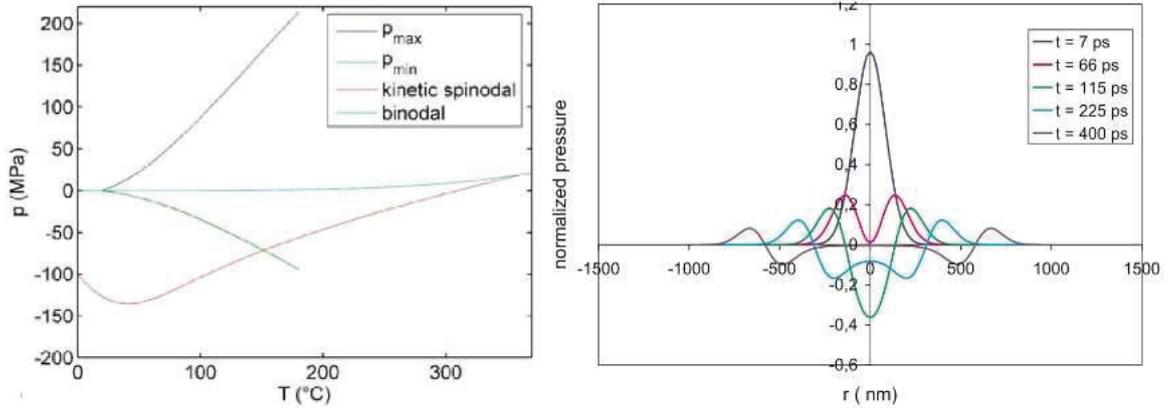


Figure 4: Résultats obtenus par [16] par la résolution d'un modèle d'interaction d'un laser avec un liquide. Gauche: pressions au centre du faisceau sur un diagramme P-T. P_{\max} et P_{\min} représentent l'amplitude de la compression et de la dépression respectivement. Le seuil d'apparition des bulles correspond à la température pour laquelle P_{\min} croise la spinodale cinétique. Droite: Profils de pression à différents instants après le pulse laser.

I.2 Nanobulles autour de nanoparticules chauffées: approche expérimentale

La production de nanobulles a connu une avancée importante avec l'utilisation de nanoparticules. Nous développerons plus en détail dans la seconde partie de cette introduction les phénomènes physiques à l'œuvre dans le chauffage des nanoparticules. Nous souhaitons d'abord présenter le contexte des études menées sur le sujet à travers les applications en cours de développement utilisant les nanoparticules chauffées par laser et la production de nanobulles. Donnons toutefois quelques caractéristiques des nanoparticules qui justifient leur utilisation:

- Localisation précise des événements: une nanoparticule possède une probabilité 10^6 fois plus grande qu'un colorant (voir figure 1) d'absorber un rayonnement laser et de produire de la chaleur [20]. On peut donc cibler la zone à chauffer et utiliser des puissances laser telles que seules les nanoparticules interagissent avec le rayonnement laser.
- Abaissement du seuil de production d'une bulle, par rapport au chauffage par laser de l'eau seule ou de l'eau mélangée à un colorant absorbant la lumière [21].

- Capacité à accorder les nanoparticules à une longueur d'onde de rayonnement particulière, dite de résonance plasmon, qui permet une interaction optimale entre le laser et la nanoparticule par le biais d'une excitation collective des électrons libres du métal. Cette longueur d'onde dépend des propriétés des nanoparticules, il est par conséquent possible de sélectionner ces dernières pour que l'optimum d'interaction se produise à la longueur d'onde à laquelle les applications envisagées imposent de travailler. Il peut s'agir par exemple de varier la taille des particules, leur configuration ou leur géométrie. Ainsi, dans les applications chirurgicales, il est possible de sélectionner une longueur d'onde telle que les éléments cellulaires n'absorbent que peu le rayonnement, dont l'énergie est alors presque intégralement reçue par les nanoparticules. Par exemple, le proche infra-rouge (700 à 1000 nm) pour lequel les cellules ont un déficit en chromophores [20], offre une longueur de pénétration du laser dans le corps d'une dizaine de centimètres [20, 22], adaptée aux applications biomédicales.

L'utilisation de nanoparticules métalliques présente de nombreux avantages pour la production et l'exploitation de nanobulles, dont les conditions de génération et l'effet qu'elles ont sur le milieu environnant sont encore mal compris. Nous avons brièvement évoqué ci-dessus l'opportunité qu'offre la spécificité de leur interaction avec une longueur d'onde spécifique d'un pulse laser pour les applications biomédicales. Ce domaine n'est cependant pas le seul dans lequel les nanobulles possèdent un intérêt. Nous détaillerons quelques exemples dans les paragraphes suivant.

I.2.1 Un outil de diagnostic et de traitement

Dans le domaine biomédical, si des résultats expérimentaux existent qui montrent la possibilité de détruire des cellules par le chauffage de nanoparticules, l'explication des phénomènes impliqués reste sujette à controverse. Parmi les mécanismes de destruction envisagés, on peut citer l'hyperthermie, la fusion des particules dans les cellules, ou la production de nanobulles qui provoqueraient des dommages thermiques et mécaniques [23, 24]. Le traitement par les nanoparticules comprend également leur utilisation comme vecteur facilitant l'accès des médicaments aux cellules, par leur faculté à se lier à la fois avec ces derniers et avec des agents spécifiques des cellules [24].

I.2.1.1 Hyperthermie

Dans un article de 2006, Huang et al. détaillent un protocole de détection et de destruction de cellules malignes utilisant des nanoparticules irradiées par laser [22]. Les nanoparticules, en l'occurrence des nano-bâtonnets d'or, sont dans un premier temps encapsulées dans une double couche de bromure de cetyltriméthylammonium, composé permettant leur lien avec des anticorps spécifiques reconnus par les cellules malignes. La solution ainsi formée est mise en incubation avec trois types de cellules différentes, deux malignes et un témoin.

Le premier résultat de cette étude est la fonction de diagnostic de ce type de protocole. Les auteurs montrent que les cellules malignes fixent les complexes nanoparticules-

anticorps à leur surface. En effet l’observation par microscopie (dark-field) des échantillons à cellules cancéreuses montre que les nanoparticules y sont concentrées sur les cellules malignes. Dans l’échantillon témoin, en revanche, la diffusion de la lumière par les nanoparticules est observable indistinctement dans l’ensemble de l’échantillon. Ceci démontre l’efficacité des nanoparticules comme outil de diagnostic.

Le second résultat de cette étude concerne la fonction curative des nanoparticules. Les échantillons décrits précédemment sont ensuite irradiés durant quatre minutes par un pulse laser de fluence¹ variable puis soumis à un test au bleu trypan, un colorant absorbé par les cellules au cytoplasme endommagé uniquement. L’étude montre qu’une puissance de 80 mW endommage les cellules cancéreuses mais laisse intactes les cellules viables de l’échantillon témoin. Les auteurs en concluent que c’est bien l’effet combiné de la fixation des nanoparticules et de leur irradiation par le laser qui détruit les cellules. Les nanoparticules seules semblent n’avoir aucun effet cytotoxique, ce qui est un argument en faveur du développement de ce type de protocole pour le traitement des cancers. Notons qu’une puissance deux fois supérieure endommage les cellules saines également.

Les auteurs mettent en avant l’effet purement photothermique dans la destruction des cytoplasmes cellulaires. L’abaissement du seuil en puissance pour la destruction des cellules cancéreuses, en comparaison avec les cellules saines, provient d’une plus forte concentration de nanoparticules en surface des cellules malignes. Aucune mention n’est faite dans cette étude de la formation possible de nanobulles.

Une étude similaire a été menée in-vivo sur des souris par Hirsch et al. [20], à l’aide de particules cœur-coquille d’or et de silicium. En utilisant une méthode d’imagerie en temps réel (real-time magnetic resonance temperature imaging), les auteurs ont pu déterminer l’élévation de température dans les cellules ciblées. Sans particule, cette élévation ne dépasse pas la dizaine de degrés, tandis qu’elle atteint une trentaine de degrés lorsque des particules sont employées, ainsi que le montre la figure 5.

L’échauffement autour d’une nanoparticule peut en outre faire fondre une bicouche lipidique, comme le montrent Bendix et al. [25]. Si la bicouche contient une molécule fluorescente possédant une affinité différente pour chacune des phases (gel ou fluide), alors le changement de phase induit une migration partielle de cette molécule détectable par sa fluorescence. Il s’agit ici d’un processus de détection à seuil.

Dans l’expérience de Hirsch et al. évoquée ci-dessus, les nanoparticules sont de type cœur-coquille et la longueur d’onde du laser employé est de 820 nm, correspondant, d’après les auteurs, à la résonance plasmon. Ces conditions expérimentales devraient permettre un chauffage optimal des nanoparticules, ainsi qu’observé dans l’expérience. Pourtant, reproduisant ces conditions dans une étude numérique et analytique, Koblin-ski et al. concluent à l’impossibilité de chauffer une nanoparticule unique de plus d’un degré celsius, sauf à considérer l’effet collectif de plusieurs nanoparticules et le recou-

¹La fluence F est définie comme la densité d’énergie du laser par unité de section efficace d’absorption de l’élément absorbant. Pour une nanoparticule de section efficace d’absorption σ_{np} éclairée par un rayonnement d’énergie totale E_{laser} , on écrira ainsi: $F = E_{\text{laser}}/\sigma_{\text{np}}$.

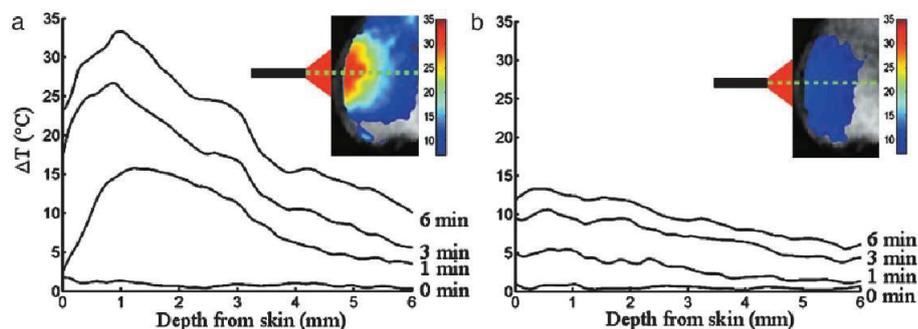


Figure 5: Mesure de l'échauffement après chauffage par laser suivant l'axe du laser en présence (figure de gauche) ou en l'absence (figure de droite) de nanoparticules. Figure reproduite de [20].

vrement des gradients thermiques produit par chacune dans le fluide [26]. L'importance de ce comportement collectif est aussi évoquée par Bischof et Qin [27]. Cet exemple montre que le nombre important de phénomènes en jeu et la multiplicité des protocoles existants rendent difficile l'établissement d'un consensus sur les mécanismes à l'œuvre dans l'utilisation des nanoparticules chauffées pour des applications biomédicales.

Une autre illustration très parlante est la lettre de Lapotko [28] en commentaire d'un article de Liu et al. [29]. En 2008 ces derniers affirmaient pouvoir diminuer la viabilité de cellules à l'aide de nanoparticules sphériques irradiées à une longueur d'onde de 633 nm, hors de la résonance plasmon (520 nm), par hyperthermie. Dans sa lettre de réponse, Lapotko souligne, outre ce qui lui semble être une erreur de protocole du point de vue médical, la difficulté de chauffer les nanoparticules en dehors de la résonance plasmon. Il met également en avant des résultats d'une autre étude dans laquelle le mécanisme de destruction des cellules est la production de nanobulles, dont il va être question maintenant.

I.2.1.2 Les nanobulles comme outil de diagnostic et de destruction des cellules

L'utilisation de nanobulles dans le domaine biomédical a fait l'objet de plusieurs études récentes. En effet, cette voie de production offre l'opportunité d'utiliser à la fois les propriétés physiques des nanoparticules et celles des nanobulles [31]. Dans le domaine médical, ces propriétés ouvrent la voie aux méthodes dites de théranostic [2], qui combinent dans un même protocole expérimental les fonctions d'imagerie, de diagnostic, d'acheminement de principes actifs dans les cellules et de thérapie. Ces méthodes présentent un intérêt potentiel notamment dans le traitement des cancers en phase initiale. Ainsi, l'utilisation des nanoparticules permet un diagnostic et un traitement précisément localisé sur les cellules cancéreuses. Les propriétés d'absorption de la lumière des nanoparticules métalliques permettent en outre d'assurer la vaporisation

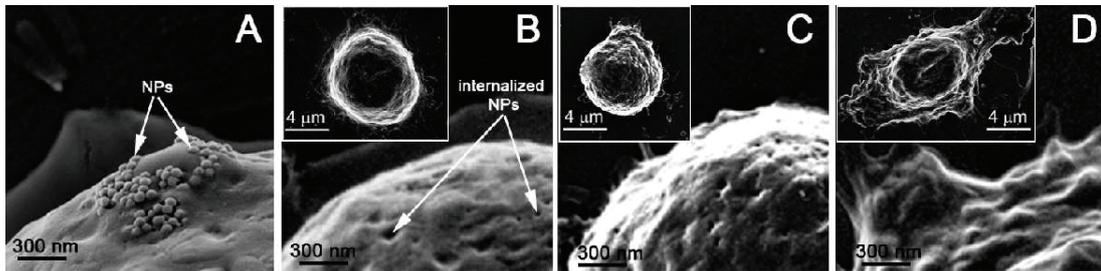


Figure 6: Images de microscopie électronique à balayage. Des nanoparticules sont couplées à la membrane des cellules (A), internalisées (B) puis une nanobulle est générée par pulse laser. Une nanobulle de petit diamètre (temps de vie 25 ± 5 ns) ne détruit pas la cellule (C). Une bulle de plus grand diamètre (temps de vie 300 ± 42 ns) endommage la cellule (D). Le temps de vie est considéré comme proportionnel au diamètre maximum et à la fluence du laser [30]. Figure reproduite de [2].

du fluide avec un laser d'énergie moindre par rapport à des techniques de nanochirurgie en l'absence de nanoparticule. En retour, la production de nanobulles induit des dommages mécaniques dans son environnement à l'échelle spatiale de la cellule (voir figure 6) et limite les effets thermiques qui endommageraient de manière moins sélective les cellules environnantes. Les nanobulles agissent dans ces circonstances à la fois comme indicateurs par leur propriété de diffusion de la lumière et comme un isolant thermique pour la nanoparticule.

Comme il a été indiqué précédemment, les nanoparticules, une fois fonctionnalisées, peuvent se greffer sur des récepteurs spécifiques à la surface des cellules et subir une endocytose [32], favorisant la localisation des nanobulles dans des cellules spécifiques. Les nanoparticules sont alors majoritairement absorbées par les cellules dont on souhaite la destruction, résultant en une plus forte concentration dans ces cellules que dans les cellules saines. La génération de nanobulles étant facilitée par la concentration de nanoparticules [26] et la formation de clusters de nanoparticules [30], les cellules malignes sont alors en priorité soumises aux effets de la création de nanobulles par l'application d'un laser de fluence faible, quand les cellules saines qui ont absorbé moins de nanoparticules restent viables. On comprend ici par fluence faible une intensité laser permettant la génération de nanobulles autour de clusters, mais pas autour de particules uniques ou diluées spatialement. Ceci est représenté schématiquement sur la figure 7. Le fait que seules les cellules malignes soient concernées par la génération d'une nanobulle offre la possibilité d'identifier la présence de ces cellules d'abord et de les traiter ensuite.

Cette méthode de traitement peut s'appliquer de manière différente par l'utilisation des nanoparticules comme d'un vecteur de transport de composés dans les cellules ("molecular cargo"), le chauffage des nanoparticules entraînant la rupture de liaisons particule-ligands ou entre molécules du ligant [27]. Notons aussi l'existence, sur le même principe, de procédés dits de transfection. Ces derniers consistent à déposer dans une

cellule une portion d'ADN qui est ensuite intégrée au cycle de réplication et de production de protéines de la cellule [21], de la même manière que lors de l'infection par un virus.

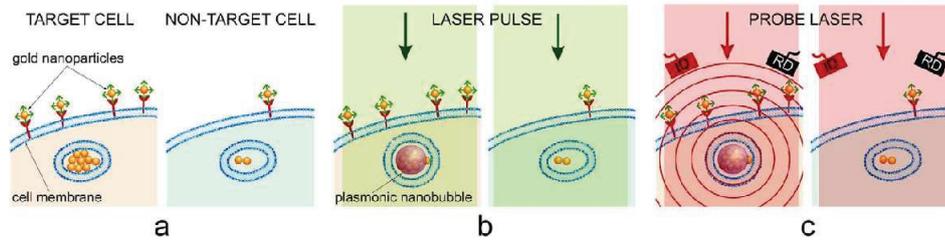


Figure 7: Principe de génération d'une nanobulle dans une cellule maligne visée spécifiquement ("target cell") et dans une cellule saine ("non-target cell") autour de nanoparticules fonctionnalisées. a- les nanoparticules fonctionnalisées sont agrégées à la surface des cellules et forment des clusters lors de l'endocytose dans les cellules malignes. b- Un pulse laser de fluence assez faible ne crée une nanobulle qu'autour des clusters (cellules malignes), la fluence n'est pas assez élevée pour vaporiser le fluide autour de particules peu concentrées (cellules saines). c- La diffusion optique ne renvoie de signal que dans le cas où une nanobulle a été générée. ID: image detector. RD: response detector. Figure reproduite de [30].

Ainsi, Lukianova-Hleb et al. montrent qu'un même protocole de traitement peut utiliser les deux propriétés des nanobulles autour de nanoparticules chauffées [33], en utilisant des particules de différents types, possédant des seuils différents en terme d'intensité du laser. Dans ce cas-ci, la différenciation est obtenue non pas entre des particules uniques ou en cluster, mais avec des particules sphériques et d'autres de type coquille ("hollow particles"). Ces dernières, en raison de leur rapport surface/volume plus petit que celui de sphères pleines, forment des nanobulles à des fluences laser plus réduites. En fonctionnalisant les sphères pleines et les coquilles de manière différente, les deux types de particules agissent sur des cellules différentes. Les coquilles peuvent être utilisées pour détruire un type de cellule par la formation d'une nanobulle, tandis que les sphères, pour lesquelles le laser ne permet pas de générer une nanobulle, servent de vecteur à l'acheminement de substances chimiques dans un autre type de cellules. C'est dans ce cas le même pulse laser qui déclenche les deux effets.

Les résultats essentiels concernant l'utilisation des nanobulles dans le domaine biomédical sont recensés dans le tableau 1 et sur la figure 8.

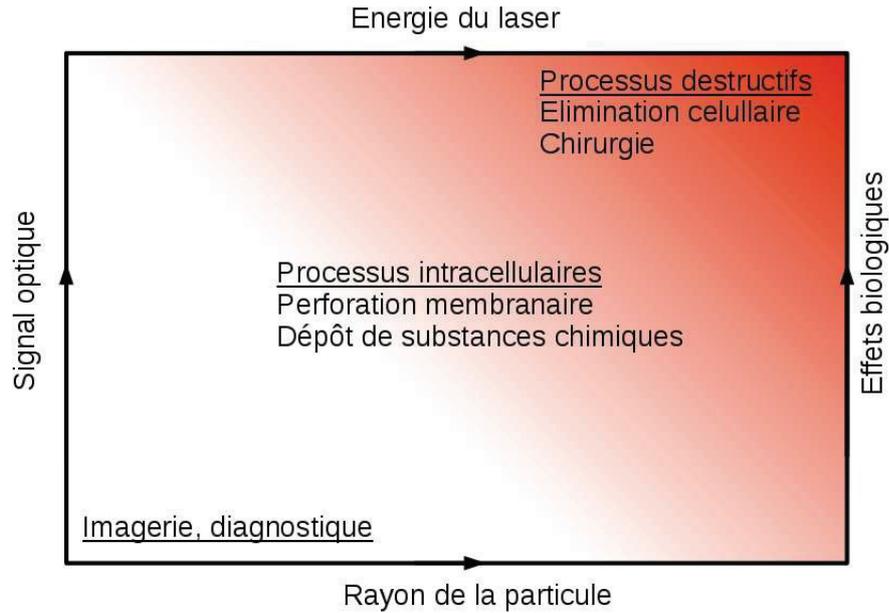


Figure 8: Principaux paramètres modifiables pour atteindre l'effet recherché dans l'application des nanobulles au diagnostic et au traitement de tumeurs, d'après [2].

Propriétés	Effets thermiques et mécaniques	Seuil	Nature temporelle
Hyperthermie	Impact dans l'environnement direct Superficie déterminée par la durée du pulse	Non	Continu
Nanobulles	Impact mécanique localisé Accordable à la source laser	Oui	Transitoire
Microbulles	Impact après effondrement de la bulle	Oui	Transitoire

Tableau 1: Comparaison des méthodes localisées de traitement des tumeurs, d'après [2].

1.2.1.3 Explosion et vaporisation des nanoparticules

Ashiq et al. mentionnent un autre phénomène pouvant provoquer la destruction de cellules [34, 35]. Il s'agit de l'explosion coulombienne des nanoparticules sous l'effet d'un chauffage court et intense. La destruction des cellules est alors due à l'éjection de fragments de la nanoparticule. Plus précisément, sous l'effet d'un pulse court et de puissance suffisante, les électrons libres forment un nuage de plus en plus éloigné de la particule. Soumis à la répulsion électrostatique résultante, les ions du métal sont propulsés et forment dans la cellule des projectiles qui altèrent son intégrité. La fluence laser minimale pour que ce phénomène se produise doit correspondre à l'énergie de liaison des atomes de métal [35]. Le pulse laser induisant l'explosion doit être de durée inférieure au temps

de couplage électrons-phonons, de l'ordre de quelques picosecondes [36].

Pour des chauffages intenses et plus longs que le couplage électrons-phonons, de l'ordre du temps de relaxation des phonons, Letfullin et al. mentionnent la possibilité de vaporiser les nanoparticules [36]. Ils donnent pour seuil de ce phénomène dit d'explosion thermique ("thermal explosion") la température d'ébullition des particules, en l'occurrence l'or, soit environ 2300 K. Une vapeur d'or se forme alors à la surface d'une goutte d'or fondue. L'explosion thermique s'accompagne selon les mêmes auteurs de l'émission d'une onde de pression supersonique qui se forme avant qu'une nanobulle de vapeur puisse être générée. Cette onde de pression pourrait être à l'origine de la destruction de composants cellulaires si l'explosion thermique des nanoparticules est effectuée dans une cellule.

Si l'étude des nanobulles a connu un essor particulier par les méthodes de diagnostic et de traitement qu'elles permettent, le domaine biomédical n'est pas le seul dans lequel elle a ouvert des champs d'applications. Dans la suite de cette partie, nous détaillerons quelques-unes des potentialités offertes par les nanobulles, en premier lieu pour la conversion d'énergie solaire.

1.2.2 Les nanobulles pour la récupération d'énergie

L'utilisation de nanoparticules dans les panneaux solaires est envisagée depuis plusieurs années [37], afin d'améliorer le rendement de ces derniers¹. Dans un article récent, une équipe de Houston détaille les résultats d'une expérience innovante dans ce domaine [38]. Un schéma et une photographie du dispositif employé sont présentés sur la figure 9. À partir d'une solution de nanoparticules cœur-coquille or-silicium chauffée uniquement par des rayons solaires focalisés, cette équipe a observé la production de vapeur à 140°C. L'obtention de vapeur à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique est une signature d'un processus d'ébullition local, par opposition à une ébullition en volume.

L'estimation des températures mises en jeu ne permet pas de comprendre comment les bulles se forment dans cette expérience. Si l'on considère que toute l'énergie solaire reçue par une particule y reste confinée, sans diffusion dans le fluide environnant, durant les 10 s nécessaires aux bulles pour apparaître la température de cette particule devrait atteindre plus de 10^7 K. L'absence de fusion des particules prouve que la diffusion dans le fluide a bien lieu, comme on peut raisonnablement s'y attendre. À l'inverse, la résolution d'un modèle thermique purement diffusif dans le fluide en l'absence de résistance thermique d'interface donne un échauffement du fluide au

¹On peut à ce titre s'intéresser au travail récent de la société GreenSun Energy [39] qui propose des panneaux solaires à base d'une association colorant-nanoparticules. D'après les informations fournies par cette société, l'utilisation de colorants adaptés permet d'optimiser la quantité d'énergie recueillie sur l'ensemble du spectre solaire, les nanoparticules assurant ensuite le transport énergétique vers le silicium, à partir duquel est produite l'électricité. Dans de tels panneaux, la diminution de la quantité de silicium employée diminuerait les coûts de production, les rendements étant augmentés par l'absorption de lumière sur un spectre plus large [40, 41].

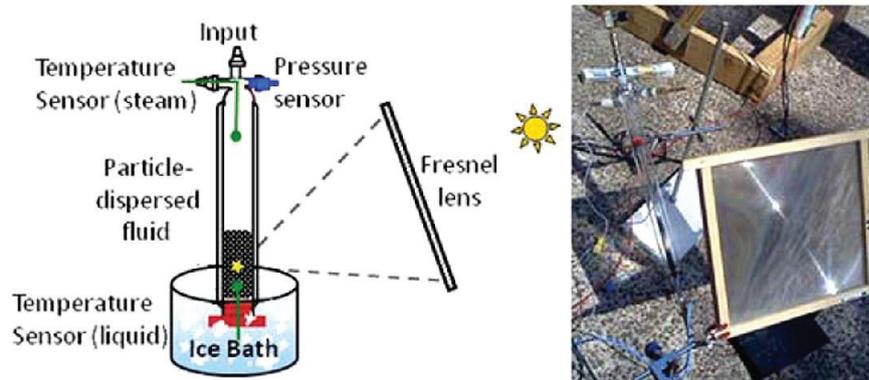


Figure 9: Schéma et photographie du dispositif expérimental permettant la production de vapeur à partir de rayonnement solaire, d'après [38].

contact de la particule de $0,04\text{ }^{\circ}\text{C}$, donc insuffisant pour expliquer la vaporisation observée. Si les auteurs n'ont pas d'explication quant au processus menant à l'apparition de nanobulles, ils détaillent néanmoins les étapes clés expliquant leurs observations:

- Les nanoparticules sont chauffées et une bulle est générée autour de certaines d'entre elles.
- Les bulles grossissent, jusqu'à atteindre une taille suffisante pour que l'ensemble nanoparticule-bulle soit plus léger que le volume d'eau déplacé. Le cluster remonte alors à la surface du récipient qui contient la solution de nanoparticules et la bulle de vapeur est libérée.
- Sous l'effet du rayonnement solaire permanent, un nombre de plus en plus important de bulles sont produites et elles finissent par coalescer, augmentant alors la vitesse de production de la vapeur.

Cette expérience, outre les questions fondamentales qu'elle soulève, est novatrice en ce qu'elle ouvre la voie à la production de vapeur dans des zones géographiques où l'énergie est difficilement accessible. Plus important peut-être, la production de vapeur à une température supérieure à 100°C permet de nombreuses applications telles que la stérilisation d'instruments médicaux ou la purification de l'eau.

Dans cette section, nous avons présenté quelques-uns des résultats parmi les plus emblématiques des utilisations possibles des nanobulles. Le grand nombre de processus physiques impliqués et l'interconnexion entre des phénomènes optiques, de transfert thermique et de transformation de phases rend complexe la compréhension complète de ces résultats pourtant prometteurs. Dans la suite de ce manuscrit, nous proposons de décrire les principaux mécanismes physiques à l'œuvre dans les expériences évoquées et lorsque cela est possible, comment ils peuvent s'influencer mutuellement. Nous évoquerons en premier lieu et suivant un déroulement chronologique, l'interaction laser-particule à la base de la génération des nanobulles mais aussi des méthodes de détection

et d'analyse employées pour leur étude. Cette section sera également consacrée aux effets de forts échauffements sur les nanoparticules.

I.3 Le chauffage des nanoparticules

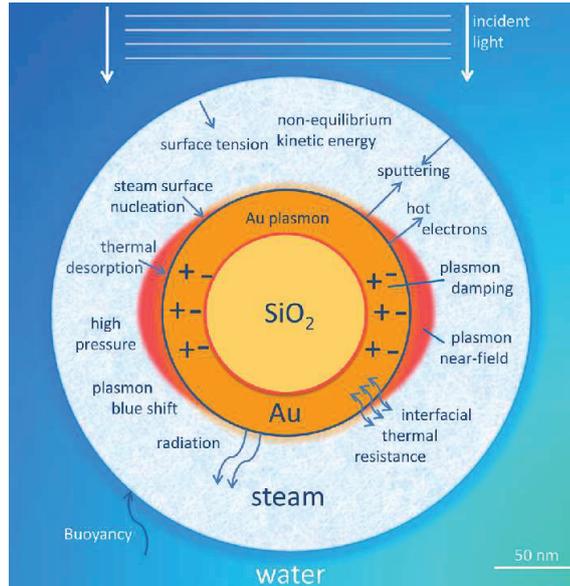


Figure 10: Représentation schématique des effets pouvant intervenir dans l'interaction rayonnement-nanoparticule-milieu environnant selon [42].

L'utilisation de nanoparticules comme intermédiaires à la génération de nanobulles offre de nombreux avantages. Comparée aux méthodes acoustiques présentées en première partie de ce document (voir page 12), elle permet de cibler le lieu de leur production. Le constat est identique si l'on confronte les méthodes de génération par chauffage laser d'un fluide sans (rupture optique, voir page 14) et avec nanoparticules, ces dernières permettant un meilleur confinement de l'énergie déposée dans la région irradiée. En effet, comme évoqué plus haut, les nanoparticules peuvent être opportunément accordées à une certaine longueur d'onde du rayonnement, de sorte que l'interaction laser-particule soit favorisée aux dépens d'autres éléments environnants, qu'il s'agisse du milieu dans lequel sont déposées les particules ou d'autres éléments disparates et potentiellement optiquement actifs. Ainsi dans le cas particulier des applications biomédicales, on souhaite cibler l'échauffement sur la particule et non sur d'autres composants cellulaires ou sur les tissus, et l'utilisation de nanoparticules offre l'opportunité d'atteindre des couches internes du corps.

L'ajout de ce nouvel élément que sont les nanoparticules dans l'interaction matière-rayonnement et dans la génération potentielle de nanobulles qui en découle apporte de

nombreux phénomènes physiques supplémentaires. Tout d'abord, les particules peuvent adopter des propriétés différentes d'absorption selon la longueur d'onde du laser employée. De plus, selon la puissance du laser, le temps d'exposition des particules, leur nature, leur forme ou encore leur taille, l'intégrité des particules peut être partiellement ou totalement compromise. Enfin, le couplage des particules avec le fluide environnant dépend grandement du rayonnement utilisé et de l'état thermodynamique du fluide. Dans un article très récent [42], en commentaire d'expériences menées par Nordlander et ses collaborateurs [38], Polman dresse un inventaire non exhaustif des effets qui peuvent participer à la génération de nanobulles autour de nanoparticules, en l'occurrence ici de type cœur-coquille. La figure 10 tirée de cet article montre qu'un nombre important de phénomènes peuvent être envisagés.

Dans un article de 2013, Chen et al. recensent certains de ces effets, ainsi que la possibilité d'effets collectifs entre des nanoparticules proches [37]. Ils donnent également quelques résultats existants sur l'étude du chauffage et des changements de phases engendrés par l'interaction laser-nanoparticules (voir figure 11), en précisant qu'une analyse plus fine de la vaporisation autour des nanoparticules est nécessaire.

Ces différentes propriétés des nanoparticules seront autant d'éléments à prendre en compte dans l'étude de la génération des nanobulles. Certaines offrent des potentialités supplémentaires à l'utilisation des particules comme intermédiaires pour le chauffage du fluide, quand d'autres devront être dans la mesure du possible contournées pour atteindre les effets recherchés.

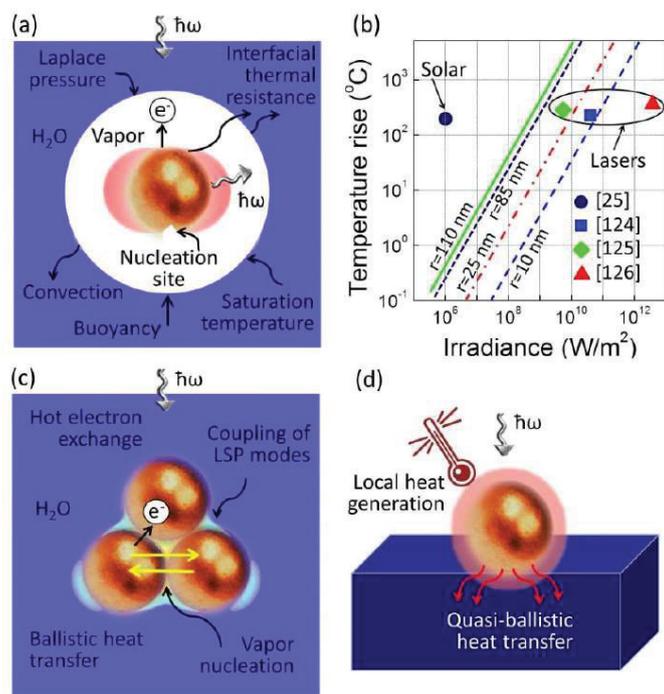


Figure 11: Transitions de phases engendrées par le chauffage de nanoparticules, d'après [37]. (a) Dynamique de la vaporisation autour d'une nanoparticule chauffée à la résonance plasmon. (b) Échauffement à la surface de nanoparticules de différents rayons, obtenu lors d'études antérieures expérimentales et numériques. Chaque couleur correspond à une taille de particule donnée. (c) Représentation schématique des interactions thermiques et optiques dans des clusters de particules. (d) Chauffage localisé de nanoparticules immobilisées dans un substrat, plus petites que le libre parcours moyen des phonons dans ce substrat.

I.3.1 Interaction nanoparticule-laser et résonance plasmon

La grande majorité des études menées sur l'interaction laser-nanoparticule, expérimentales ou théoriques, se placent dans les conditions de la résonance plasmon. Il s'agit d'un phénomène collectif d'excitation des électrons de conduction de la nanoparticule métallique. Une description usuelle de l'interaction nanoparticule-rayonnement dans ces conditions est donnée par la théorie de Mie, dont on présente ici sommairement les principaux résultats.

Si l'on considère une sphère métallique de rayon R_{np} irradiée par une onde électromagnétique, il est possible de lier la polarisation de la sphère à l'amplitude du champ électrique imposé à travers la polarisabilité. Cette dernière dépend des constantes diélectriques de la particule et du milieu environnant et présente un comportement de résonance pour certaines valeurs de longueur d'onde du rayonnement incident. Dans le cas de nanosphères

d'or, métal le plus employé notamment pour les applications biomédicales, la résonance plasmon se produit pour des longueurs d'onde dans le domaine du visible.

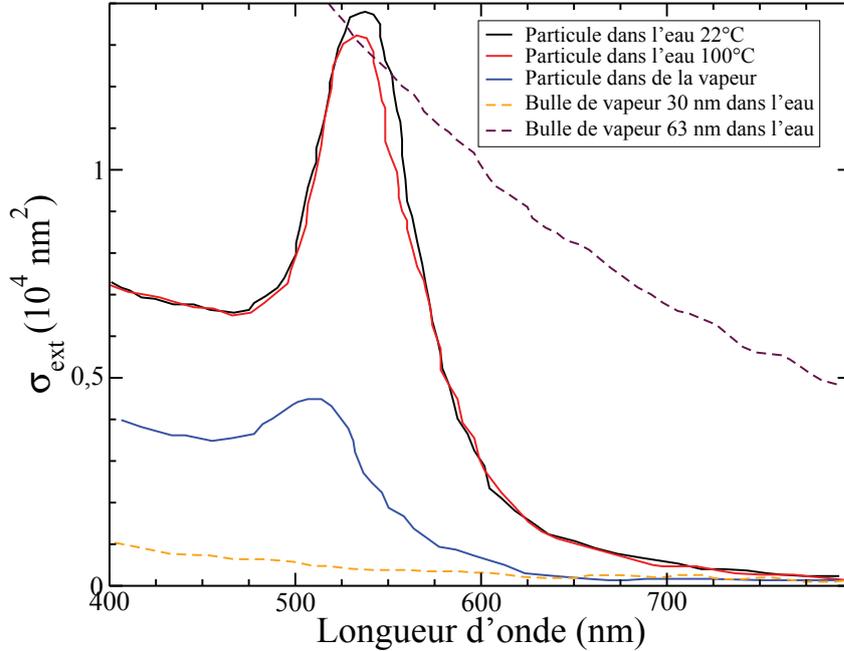


Figure 12: Section efficace d'extinction σ_{ext} pour une nanoparticule d'or de rayon $R_{\text{np}} = 30$ nm dans différents milieux (traits pleins) et pour une bulle de vapeur de rayon $R_b = 30$ nm et $R_b = 63$ nm dans l'eau (tirets). Ces courbes proviennent du calcul effectué à partir de la théorie de Mie dans [1].

La figure 12 montre le résultat de calculs de la section efficace d'extinction σ_{ext} pour une particule de rayon 30 nm dans différents milieux [1], obtenus à partir de la théorie de Mie. On y voit que le pic d'extinction se situe à une longueur d'onde 536 nm, ce qui correspond à la couleur verte dans le spectre du visible. Il est à noter que la position du maximum dépend fortement du milieu environnant la particule. Si une élévation de température de 22°C à 100°C n'a qu'une influence limitée sur la position du pic de résonance mais en diminue seulement l'intensité, une transition du liquide à la vapeur produit un déplacement vers les faibles longueurs d'onde (blue-shift) et une forte diminution du maximum. De plus, les calculs effectués à partir de la théorie de Mie montrent qu'une bulle de vapeur dans l'eau possède un comportement spécifique quant à l'interaction avec la lumière, qui dépend fortement du rayon de la bulle. Ces propriétés combinées des nanoparticules et des bulles de vapeur sont la base d'une des méthodes de détection des nanobulles de vapeur autour des nanoparticules, sur laquelle nous reviendrons à la fin de cette partie.

La figure 13 montre la section efficace d'absorption mesurée pour des nanoparticules

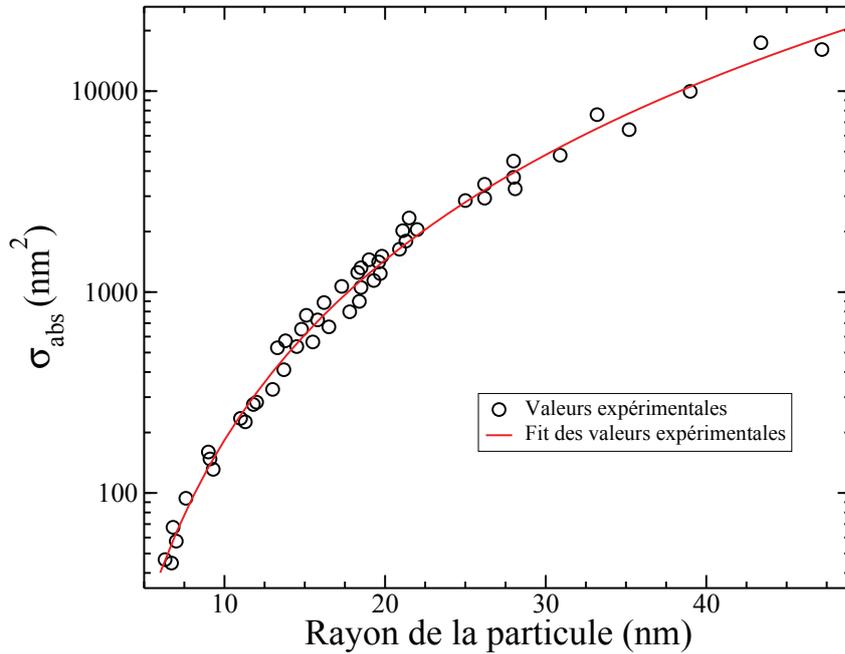


Figure 13: Sections efficaces d’absorption σ_{abs} de nanoparticules sphériques d’or mesurées dans [1]. Ici $\lambda = 400$ nm. La courbe rouge est un ajustement réalisé avec la fonction définie dans l’équation (5).

d’or dans l’eau, telle que donnée dans [1]. On y voit une très forte dépendance de la section efficace d’absorption des nanoparticules en fonction de leur taille. Les valeurs expérimentales peuvent être reproduites par la fonction:

$$\sigma_{\text{abs}}(R_{np}) = \alpha R_{np}^{\beta} \quad (5)$$

avec $\alpha = 0,19$ et $\beta = 2,97 \simeq 3$. La variation avec le rayon de la section efficace, dans le cas particulier de nanoparticules sphériques, présente donc une dépendance approximativement proportionnelle à leur volume. Lors de l’étude du chauffage des nanoparticules, nous utiliserons l’équation (5) pour déterminer l’énergie effectivement absorbée par les nanoparticules pour une énergie du laser donnée.

L’un des avantages de l’utilisation de nanoparticules pour la création d’une zone chaude confinée est la possibilité d’accorder la longueur d’onde de résonance. La figure 12 correspond à une nanoparticule sphérique pleine, configuration la plus basique. Changer la taille de ce type de particules permet de moduler la longueur d’onde d’absorption maximale [1, 43]. Plusieurs autres formes et structures peuvent cependant être employées, selon les usages souhaités. Ainsi, l’utilisation de nano-bâtonnets permet de changer la section efficace d’absorption en jouant sur leur taille [44], leur rapport d’aspect (ratio longueur-rayon) [22, 45, 46], ou encore l’orientation du bâtonnet par

rapport au pulse laser [47, 48, 49]. Une autre possibilité est l'utilisation de nanoparticules cœur-coquille, le plus souvent d'or et de silice. En faisant varier l'épaisseur relative de chacun des composants, on obtient des variations importantes de la longueur d'onde de résonance plasmon [43, 20, 27].

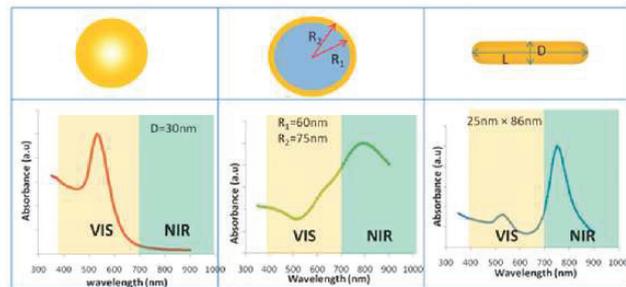
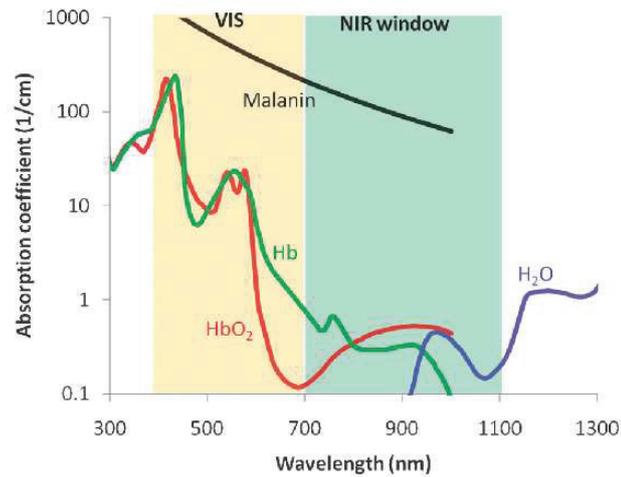


Figure 14: Propriétés d'absorption pour différents composés présents en quantité dans le corps humains (figure supérieure) et pour différents types de nanoparticules d'or (figure inférieure). Hb et HbO₂ sont les formes réduite et oxydées de l'hémoglobine. VIS et NIR spécifient les zones du visible et du proche infrarouge respectivement. Figure reproduite de [27].

La figure 14 présente le coefficient d'absorption de différents types de particules adaptées aux applications biomédicales (figures du bas), en ce qu'elles permettent d'accorder l'absorbance à des longueurs d'ondes auxquelles les principaux composants du corps humain n'absorbent que peu (figure du haut). Cette figure fait apparaître ce que Qin et Bischof appellent la fenêtre du proche infrarouge ("NIR window"), dans laquelle on devrait idéalement se placer pour que l'interaction laser-particule soit prioritaire aux dépens de celle avec les composants cellulaires principaux.

Lors de l'interaction laser-particule à la longueur d'onde de la résonance ou à une longueur d'onde proche, ce sont donc les électrons libres du métal qui sont mis à contribution dans un premier temps. L'excitation du plasmon de surface à la résonance entraîne une forte élévation de la température propre de ces électrons, température qui relaxe par un échange énergétique avec les modes de vibration du métal suivant un couplage électron-phonon à l'intérieur de la particule. Nous proposons à présent de donner quelques caractéristiques de ce couplage qui entraîne l'échauffement de la matrice métallique.

I.3.2 Couplage électron-phonon dans le métal

L'une des méthodes couramment employée pour étudier la dynamique de chauffage et de relaxation thermique de la matrice métallique est la spectroscopie pompe-sonde (pump-probe) [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Le principe repose sur la variation du spectre d'absorption des électrons en fonction de leur distribution énergétique [27]. Elle implique l'illumination du système étudié par deux rayonnements successifs. Le premier, appelé pompe, déclenche le phénomène étudié, dans le cas présent à la résonance plasmon ou au voisinage. Le second, appelé sonde, permet de mesurer l'évolution temporelle des propriétés optiques de la particule, sa transmittance [55] ou sa réflectivité [50] notamment, et d'en déduire sa température. Plus précisément, aux premiers instants après l'utilisation du laser pompe, la sonde pourra détecter le comportement électronique et le couplage électrons-phonons. Aux instants ultérieurs, l'équilibre électrons-phonons étant effectué, la connaissance de l'état électronique donne accès à la température matricielle de la nanoparticule [27]. Les deux rayonnements employés, pompe et sonde, sont de longueur d'onde différentes et espacés d'un temps qui doit être précisément maîtrisé afin que la dynamique de relaxation soit rendue avec exactitude. Dès 1987, Brorson et al. utilisent cette méthode pour mesurer la variation de réflectivité d'un film d'or et en déduire la variation de température électronique subséquente à un pulse femtoseconde [50]. Ils obtiennent des premiers résultats sur la dynamique de relaxation des électrons, à l'échelle de la picoseconde.

Par la mesure de la réflectance, la dynamique de la réponse des nanoparticules à un rayonnement a pu être déterminée. Elle se décompose en trois grandes étapes:

- Excitation des électrons libres de la particule, ainsi que décrit précédemment
- Couplage électron-phonon et échauffement de la matrice de la particule. Ce cou-

plage peut être décrit par une constante de couplage liant la température des électrons et celle des phonons [57] (voir les équations (6) ci-dessous).

- Échange thermique avec le milieu environnant

Dans le cas d'une impulsion ultra-courte, comme c'est le cas lors de l'utilisation d'un laser femtoseconde, ces trois phénomènes ont lieu selon des échelles de temps bien découplées, comme représenté schématiquement sur la figure 15.

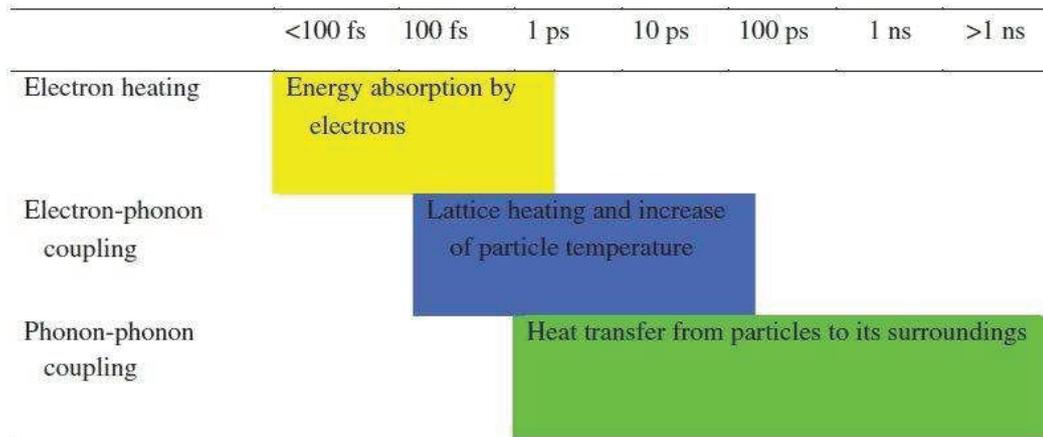


Figure 15: Échelles de temps impliquées dans l'interaction d'une nanoparticule avec un laser femtoseconde et avec son environnement. Figure extraite de [23].

Le couplage électron-phonon qui donne lieu au chauffage effectif de la nanoparticule a lieu en moins d'une dizaine de picosecondes [50, 54, 55, 58, 23, 27]. La simulation numérique menée dans [48] donne 50 ps dans le cas de nanobâtonnets. L'échange thermique avec l'environnement de la nanoparticule se déroule typiquement sur plusieurs dizaines à plusieurs centaines de picosecondes [48, 59, 23], cette durée augmentant avec la taille de la nanoparticule [59], par l'utilisation de particules cœur-coquille [60] ou encore par la diminution de la conductivité thermique du milieu environnant [61]. La figure 16 montre les profils de refroidissement caractéristiques de nanoparticules d'or reportés par Hu et Hartland [59]. On y voit les échelles de temps impliquées dans le couplage électron-phonon et dans le refroidissement par diffusion dans le milieu environnant.

Dans le cas de pulses plus longs ou continus, les différentes étapes décrites ci-dessus ont lieu simultanément. Le chauffage de la nanoparticule et du milieu environnant peut alors donner lieu à des variations des propriétés d'absorption de la nanoparticule, d'autant plus prononcées si un changement de phase de l'un des deux milieux se produit, comme le montre la figure 12.

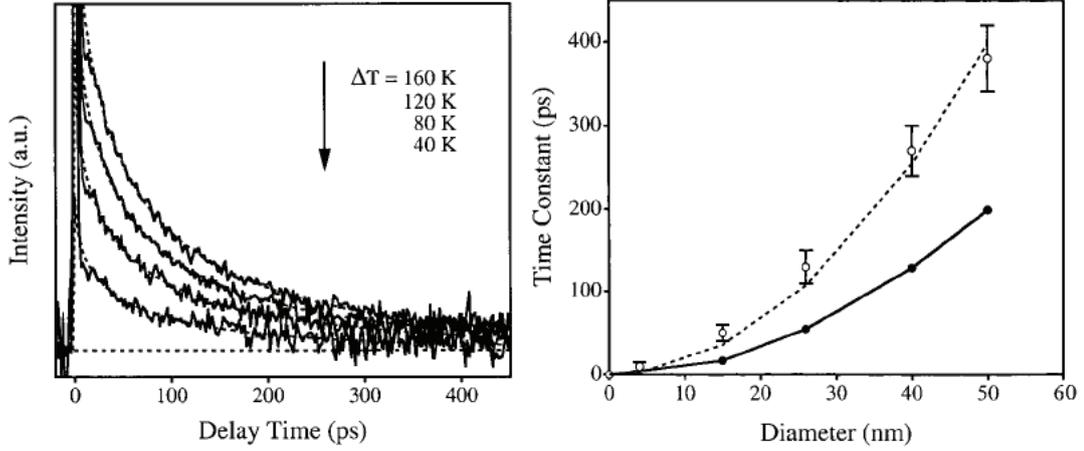


Figure 16: Gauche: profil de refroidissement d’une nanoparticule d’or de rayon 15 nm soumise à des pulses femtoseconde de différentes puissances. Les lignes en pointillé sont un ajustement réalisé avec la fonction $A \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta$, où seul A a été varié pour tenir compte de l’amplitude initiale et $\tau_0 = 40$ ps; $\beta = 0,5$. Droite: Valeur de la constante de temps τ_0 en fonction du diamètre des particules. Les symboles montrent les résultats expérimentaux. La constante de temps varie comme R_{np}^2 (ligne pointillée), ce qui indique un processus limitant de diffusion. La ligne pleine est le résultat du modèle précédent. Les auteurs concluent à un bon accord en considérant une allure identique des deux courbes. Figures reproduites de [59].

Pour modéliser le chauffage de la nanoparticule, son interaction avec le rayonnement d’une part et éventuellement le milieu environnant d’autre part, un modèle à deux ou trois températures est souvent employé [56, 48]. Ce modèle repose sur la résolution des équations de diffusion thermique pour la température électronique, la température de la matrice métallique et celle du fluide environnant. Dans la suite de ce document, on utilisera l’expression modèle à deux températures lorsque seule la particule est considérée et modèle à trois températures lorsque le milieu environnant est également pris en compte. Ce dernier cas fera l’objet du prochain paragraphe, nous souhaitons nous concentrer ici uniquement sur le chauffage de la nanoparticule.

Dans le modèle à deux températures, on étudie deux champs scalaires de températures, l’un $(T_e(r, t))$ associé aux électrons libres du métal, l’autre $(T_p(r, t))$ décrivant la température de la matrice et mettant à contribution les modes de vibration de la nanoparticule (phonons). On peut alors écrire un système d’équations couplées reliant l’évolution spatio-temporelle de ces deux champs:

$$\begin{aligned}
C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e - G_{e-ph}(T_e - T_p) + S(r, t) \\
C_p \frac{\partial T_p}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p + G_{e-ph}(T_e - T_p)
\end{aligned} \tag{6}$$

Les équations (6) font intervenir la capacité thermique par unité de volume C_i , le flux thermique supposé obéir à la loi de Fourier $\vec{J}_i = -\lambda_i \vec{\nabla} \cdot T_i$ et la conductivité thermique λ_i associés à chacun des champs T_i , $i = e, p$. G_{e-ph} est la constante de couplage électrons-phonons spécifique au métal. Elle traduit le temps caractéristique de l'échange thermique qui entraîne le chauffage de la matrice métallique. Enfin, $S(r, t)$ est un terme source correspondant à l'interaction avec le laser. Soulignons que la description proposée par les équations (6) repose sur un modèle purement diffusif. Certains auteurs, nous en discuterons dans le paragraphe suivant, suggèrent de prendre en compte également des effets balistiques, puisque le libre parcours moyen des électrons est du même ordre de grandeur que la taille des nanoparticules [54]. En pratique, la température électronique s'uniformise très rapidement si l'on résout les équations (6) et la prise en compte de phénomènes supplémentaires, si elle est pertinente physiquement, ne change pas les résultats de ce modèle qui reproduit fidèlement les observations expérimentales. En particulier, comme représenté sur la figure 15, le temps caractéristique de l'interaction particule-environnement est de l'ordre de 100 ps, ce qui la rend insensible aux effets balistiques qui se produisent sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde.

Dans un article de 2000, Hohlfeld et al. utilisent une méthode dite pompe-pompe-sonde¹ pour étudier la relaxation des électrons excités dans un film métallique chauffé par un pulse laser femtoseconde [54]. Ils distinguent quatre étapes importantes dans l'interaction particule-laser:

- Création d'une région d'électrons excités, d'étendue correspondant à la longueur de pénétration du laser dans le métal.
- Équilibre thermique des électrons par mouvement balistique, ($v \simeq 10^6$ m/s).
- Diffusion thermique au sein du gaz électronique en raison du gradient de température électronique ($v < 10^4$ m/s) et couplage électrons-phonons.
- Diffusion thermique au sein de la matrice, électrons et phonons étant à l'équilibre thermique ($v < 10^2$ m/s)

À l'aide d'un modèle à deux températures identique à celui présenté dans le système d'équations (6), les auteurs peuvent reproduire les résultats de leurs mesures avec une constante de couplage électrons-phonons $G_{e-ph} = 2.1 \cdot 10^{16}$ W/m³K, indépendante de la largeur du film si celle-ci excède 10 nm. Ils trouvent en outre un temps d'équilibre électron-phonon de 7 ps. Enfin, ils estiment la contribution d'un déplacement balistique des électrons, dont le libre parcours moyen est estimé à 100 nm: pour des films plus fins que ce libre parcours moyen, le mouvement des électrons est bloqué aux interfaces et leur réflexion entraîne une densité d'énergie électronique plus importante que pour des films plus épais.

À partir de mesures pompe-sonde sur des nanoparticules d'or dans l'eau, Hodak et al. observent que la constante de couplage électron-phonon ne varie pas, même pour de petites particules de rayon inférieur à 2,5 nm [56]. À partir d'un modèle à deux températures utilisé pour décrire leurs résultats expérimentaux, ils donnent pour valeur $G_{e-ph} = 3,1 \cdot 10^{16}$ W/m³K. Ils précisent en outre que le couplage des électrons excités avec d'autres modes de vibrations ne compte que pour 3% de l'énergie échangée par les électrons. Le couplage électron-phonon peut donc être considéré avec une bonne approximation comme sans perte énergétique [56] et les processus électron-phonon identiques dans des particules suffisamment larges ($R_{np} > 3$ nm) et dans le matériau massif.

Afin d'obtenir une description complète des échanges thermiques à l'œuvre lors de l'interaction laser-nanoparticule-milieu environnant, il est nécessaire de coupler les champs de température de la nanoparticule à celui du fluide. Ce couplage sera détaillé dans la partie suivante, nous proposons d'abord de discuter les conséquences d'un chauffage important sur l'intégrité des nanoparticules.

¹La méthode pompe-pompe-sonde suppose d'utiliser deux rayonnements pompe successifs de même fluence, séparés d'un délai plus court que le temps de couplage électron-phonon. Ceci permet de s'affranchir de la dépendance de la réflectivité vis-à-vis de la température du milieu et d'étudier plus finement la relaxation électronique [54].

I.3.3 Chauffage extrême et conséquences pour les nanoparticules

L'obtention de nanobulles de vapeur autour des nanoparticules suppose, comme nous le verrons, de très fortes élévations de température. L'énergie fournie par le pulse laser est en premier lieu entièrement concentrée dans la nanoparticule. Ces dernières peuvent atteindre des températures de plusieurs milliers de kelvins suivant la puissance du pulse laser et sa durée. Soumises à de telles contraintes thermiques, les nanoparticules peuvent voir leurs propriétés physiques, thermodynamiques et optiques varier très fortement. En particulier, il est intéressant d'évaluer comment les propriétés thermodynamiques des nanoparticules sont différentes entre un matériau macroscopique et le même matériau à l'échelle nanométrique.

I.3.3.1 Fusion des nanoparticules et changement de forme

Les températures atteintes par les nanoparticules pour la génération de nanobulles se situent au-delà de la température de fusion du métal T_f ($\simeq 1300$ K pour l'or). Pour cette raison, la fusion des particules est un phénomène à considérer. Il n'est cependant pas aisé de déterminer expérimentalement si les propriétés bien connues du métal massif sont toujours valables à l'échelle nanométrique. Plusieurs travaux ont été effectués dans ce sens.

L'une des méthodes permettant d'étudier la fusion des nanoparticules est la diffusion des rayons X. On peut résumer cette technique par l'observation de l'expansion spatiale et de la structure atomique des nanoparticules sous l'effet de la température. La fusion des nanoparticules se traduit par une perte de l'organisation atomique [62]. À l'aide de cette technique, Plech et al. observent la fusion des particules dans les 100 ps suivant l'excitation laser, cette durée correspondant à la résolution temporelle de leur expérience. Dans l'article cité ci-dessus, les auteurs n'observent pas de différence entre la température de fusion de leurs particules d'or de rayon 30 nm et celle de l'or massif. La dynamique de fusion est également discutée par Inasawa et al., pour des nanoparticules d'or de rayon 18 nm soumises à un pulse de durée 30 ps [63]. Cette étude montre que la fusion des particules se produit sur des durées inférieures à celle du pulse, à une température de 1273 K. En outre, l'absorbance des nanoparticules présente une diminution significative lorsque les particules sont fondues. Dans les études de Plech et al. et Inasawa et al., la recristallisation des nanoparticules apparaît beaucoup plus longue, de l'ordre de 5 ns [62, 63].

D'autres travaux plus anciens soulignent cependant une diminution de la température de fusion pour de petites nanoparticules [66]. En 1976, par des méthodes de diffraction électronique, Buffat et Borel étudient la fusion de nanoparticules d'or de rayons pouvant atteindre 1 nm [64]. Ils montrent qu'en dessous de 5 nm, la température de fusion chute brutalement pour atteindre la centaine de kelvins. Au-dessus de ce rayon, la température de fusion passe linéairement de 1200 K à la valeur de l'or massif (1300 K). En 1996,

Sakai insiste sur l'importance des effets de courbure sur la fusion, qui commencerait par les bords de la particule [68] ("Surface-induced melting"). Il modélise une nanoparticule de plomb de rayon 10 nm par son énergie libre de Landau et montre que le paramètre d'ordre (ici la cristallinité) rend compte d'une phase liquide métastable en surface de la particule pour une température de 420 K, nettement inférieure à la température de fusion du métal massif (600 K). Cette même particule est complètement fondue à 551 K et donne un état liquide stable. Pour des particules de rayon inférieur à 2 nm, Sakai obtient une température identique pour la fusion en surface et la fusion totale des particules.

En 2008, Zhang et Chen utilisent un modèle à deux températures pour étudier la fusion de nanoparticules d'or [69] de diamètre 800 nm à 1000 nm. Ils observent la fusion des nanoparticules à partir de leur surface libre et trouvent que la vitesse de l'interface liquide-solide est dominée par la dynamique de nucléation dépendant de l'enthalpie de fusion, plus que par des effets de tension superficielle. Leurs résultats montrent que selon la durée et la puissance du laser utilisé, la fusion se produit à des températures de 1500 K à 2000 K, toujours supérieures à la température de fusion de l'or massif (donnée dans cet article à 1336 K, mesurée également par [58] sur des films d'or). Les épaisseurs de la zone fondue atteignent des valeurs entre 20 nm et 40 nm en 200 ps à 300 ps. La resolidification se produit elle à des températures inférieures à la température de fusion, sur des durées de 1 ns à 3 ns.

La vitesse du front de fusion donnée par Zhang et Chen pour l'or ($\simeq 200$ m/s) est proche de celle trouvée par Zhigilei dans le cas du nickel à partir de simulations par dynamique moléculaire [70]. Ce dernier précise cependant que cette vitesse dépend linéairement de l'excès de température de la matrice par rapport à la température de fusion T_f . En outre, pour une température du métal supérieure à $1,2 T_f$, Zhigilei rapporte l'existence d'une nucléation homogène en plus de la nucléation hétérogène discutée par Zhang et Chen. Les effets de la taille des nanoparticules sont résumés sur la figure 17.

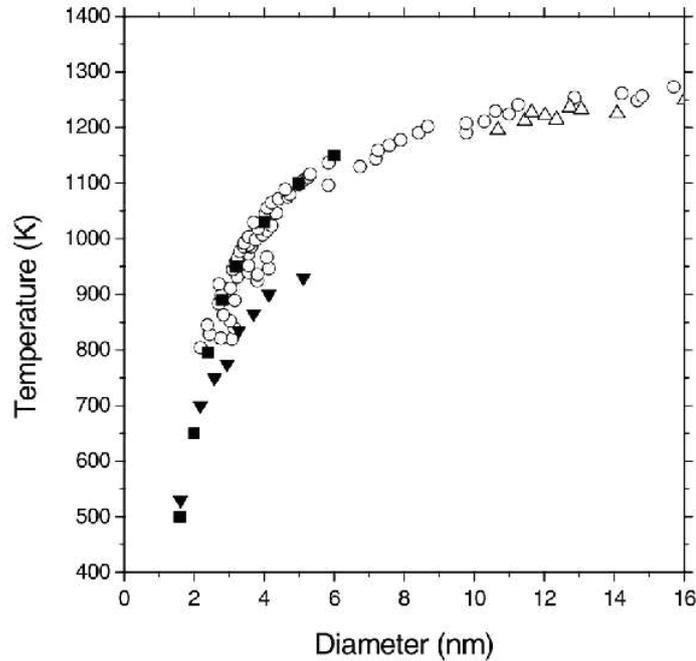


Figure 17: Température de fusion de nanoparticules d'or en fonction de leur taille, mesurée (cercles blancs [64] et triangles blancs [65]) et obtenue par dynamique moléculaire (carrés noirs [66] et triangles noirs [67]), Figure reproduite de [66].

Notons enfin que dans le cas de nanoparticules initialement non-sphériques, la fusion est précédée d'une étape de réorganisation qui les amène vers la forme sphérique. Ainsi El-Sayed observe le changement de forme de particules de platine de rayon 4 nm et l'initiation de la fusion en surface à des températures respectivement de 773 K et 873 K, bien inférieures à la température de fusion (2000 K) [71].

De ces résultats, il semble qu'une diminution de la température de fusion est à prendre en compte pour de petits objets. Les échauffements considérés dans le cas de la formation des nanobulles sont tels qu'il est possible en revanche de négliger la fusion partielle en surface et de supposer une nucléation homogène initiée à la température de fusion et de temps caractéristique approximatif 30 ps (dans le cas de l'or).

I.3.3.2 Vaporisation des particules et réduction de taille

L'utilisation de pulses puissants peut amener les nanoparticules à leur vaporisation. Dans leur étude sur l'or Inasawa et al. observent la vaporisation de l'or pour une fluence trois fois supérieure à celle provoquant la fusion, à savoir 63 J/m^2 et 170 J/m^2 . Leur estimation de la température d'évaporation donne 2773 K [63]. Sur des échelles de temps plus longues ($\simeq 1 \mu\text{s}$), une réduction de taille des nanoparticules peut se

produire, des fragments d'or se détachant des particules initiales et se recombinaient en de plus petites particules.

I.4 Transfert thermique de la particule au milieu environnant

Simultanément au couplage électron-phonon qui entraîne une élévation de température de la matrice métallique, un flux thermique s'écoule vers le milieu environnant la nanoparticule. Le très fort chauffage des nanoparticules dans un milieu qui reste en volume à la température d'équilibre du système provoque de très forts gradients thermiques, de l'ordre de plusieurs kelvins par nanomètre. Simultanément, un saut de température s'établit à la surface de la nanoparticule. Nous allons à présent discuter des observations expérimentales et des modèles existants qui décrivent ce flux thermique à l'interface.

I.4.1 Résistance thermique à l'interface entre deux milieux

D'après Barrat et Chiaruttini [72], dans le cadre général de l'étude de systèmes hors-équilibre, l'un des enjeux est de déterminer des coefficients de transport du système associés aux processus étudiés. Dans le cas particulier du transfert thermique, ce coefficient de transport relie le flux thermique, quantité conservée, au gradient de l'affinité correspondante, ici l'inverse de la température. En l'absence de variation de densité et de vitesse dans le fluide, le flux thermique \vec{J} peut s'écrire comme:

$$\begin{aligned}\vec{J} &= -\lambda \vec{\nabla} \cdot T = L_e \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \\ \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}\end{aligned}\quad (7)$$

où L_e est le coefficient d'Onsager relatif au transport thermique et $1/T$ est l'affinité associée à l'énergie. Si le flux énergétique doit être conservé, en particulier à l'interface entre deux milieux, aucune loi semblable ne s'applique à l'affinité. La température, en toute rigueur, subit donc une discontinuité à l'interface. Cette discontinuité est quantifiée par la résistance thermique à l'interface $R_{th} = 1/G_{th}$. Pour en donner une représentation schématique (figure 18 ci-dessous), considérons deux milieux, l'un chaud et l'autre froid, auxquels on associe les indices "c" et "f" respectivement. La conservation du flux thermique à l'interface (en $r=R$) de ces deux milieux en contact peut se traduire par:

$$\vec{J}_c(r = R) = \vec{J}_f(r = R) = G_{th} \Delta T \vec{n} \quad (8)$$

où ΔT est le saut de température à l'interface entre les deux milieux et \vec{n} est un vecteur normal à la surface entre les matériaux, pointant vers la zone la plus froide. Un profil typique est représenté en schéma sur la figure 18.

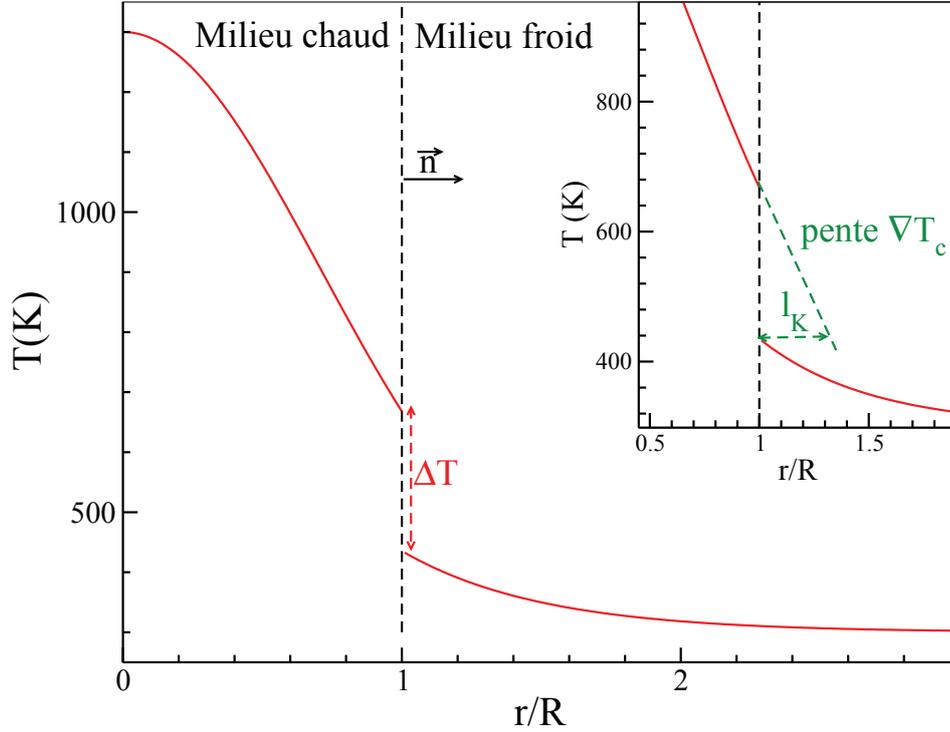


Figure 18: Représentation schématique du profil de température à l’interface entre deux milieux. L’encadré fait apparaître la distance de Kapitza l_K associée au milieu chaud.

On peut définir une longueur caractéristique l_K , appelée longueur de Kapitza, associée au milieu d’indice i :

$$l_K = \lambda_i R_{th} \quad (9)$$

où λ_i est la conductivité thermique du milieu d’indice i . La longueur de Kapitza peut se concevoir comme la largeur du milieu i équivalente à l’interface d’un point de vue thermique, comme représenté sur l’encadré de la figure 18. Barrat et Chiaruttini soulignent l’analogie qui peut être faite entre l_K et la longueur de glissement hydrodynamique; cette dernière est relative à la viscosité du fluide qui lie la contrainte (flux de quantité de mouvement) au gradient de la vitesse (qui multipliée par la densité est l’affinité relative à la quantité de mouvement) [72]. Utilisant cette similitude, les auteurs évaluent la résistance d’interface à partir de simulations par dynamique moléculaire à l’équilibre et hors équilibre. Ils montrent qu’il existe une très forte dépendance de la mouillabilité du fluide sur la longueur de Kapitza, analogue à celle qu’elle joue sur la longueur de glissement.

Soulignons que ces effets sont manifestes à des échelles nanométriques pour lesquelles les densités de flux sont très grandes. Ainsi un flux thermique $|\vec{J}| = 10^9 \text{ J/m}^2$ correspond à un saut de température $\Delta T > 100 \text{ K}$. À des échelles plus grandes, les flux sont

moins intenses et le profil de température peut être considéré comme continu, hypothèse effectuée traditionnellement dans l'étude des problèmes mettant en jeu des longueurs macroscopiques.

I.4.2 Les modèles AMM et DMM

Deux modèles sont souvent employés pour décrire la résistance thermique interfaciale, l'Acoustic Mismatch Model (AMM) et le Diffuse Mismatch Model (DMM). La description sommaire qui en est faite ci-dessous reprend les éléments donnés dans [73, 74].

Éléments généraux: On ne considère dans les modèles AMM et DMM que le transport thermique dû aux phonons. Un phonon provenant de l'un des milieux et incident à l'interface peut ou non être transmis dans le second milieu. L'enjeu principal des deux modèles présentés ici est de caractériser la probabilité de transmission des phonons d'un milieu à l'autre. Cette probabilité dépend a priori de la température, de la polarisation du phonon (longitudinal ou transverse), de son vecteur d'onde et de sa fréquence. On suppose néanmoins que les deux milieux sont isotropes et que la probabilité de transmission ne dépend pas de la température. Cette dernière hypothèse permet de s'affranchir d'effets anharmoniques et de déduire la résistance d'interface à partir de l'étude d'un seul des deux milieux. Si l'on considère l'interface entre un solide et un liquide, en particulier, cette dernière hypothèse autorise à se concentrer uniquement sur le solide pour déterminer la résistance d'interface.

Le modèle AMM: Dans ce modèle, les phonons sont considérés comme des ondes planes se propageant dans un milieu continu, en négligeant donc la structure atomique du milieu. Cette hypothèse est pertinente pour des phonons de longueur d'onde supérieure à la distance typique inter-atomique. L'interface est considérée comme plane. L'existence d'une résistance d'interface provient d'une différence des vitesses de propagation des phonons dans les deux milieux. Il est alors possible d'écrire une relation analogue à celle de Snell-Descartes dans le cas des ondes électromagnétiques, les indices optiques étant remplacés par les vitesses de propagation c_i des phonons dans les milieux d'incidence ($i = 1$) et de transmission ($i = 2$):

$$c_1 \sin \theta_1 = c_2 \sin \theta_2 \quad (10)$$

où θ_1 est l'angle d'incidence par rapport à la normale à l'interface et θ_2 l'angle de transmission. Soulignons qu'en toute rigueur dans l'équation (10) on devrait spécifier le mode d'incidence et de transmission des phonons, les vitesses de propagation des modes transverses et longitudinaux (existant dans les solides) étant différentes. De même que dans le cas d'ondes électromagnétiques, un angle critique peut apparaître en fonction du rapport des vitesses de propagation, menant à une réflexion totale.

Le modèle DMM: Le modèle AMM suppose qu’aucune diffusion, élastique ou inélastique, ne se produit à l’interface. Ceci est cependant en contradiction avec les données expérimentales. Une conséquence de cette hypothèse est la sur-estimation de la résistance d’interface, puisque des canaux de transport énergétiques sont négligés. Le modèle DMM considère le cas opposé: on suppose que tous les phonons à l’interface sont diffusés. Un phonon incident ”perd toute mémoire” de son état après diffusion par l’interface. La résistance d’interface provient dans ce cas de la différence entre les densités d’état dans chaque milieu.

Comparaison des deux modèles sur quelques cas: On se propose de donner les grandes tendances suivies par les deux modèles pour quelques systèmes typiques. Pour se faire, Swartz et Pohl proposent de définir un paramètre de dissemblance qui est le rapport du produit $\rho_i^{\text{état}} c_i$ entre les deux milieux considérés [73], $\rho_i^{\text{état}}$ et c_i étant la densité d’état et la vitesse de propagation dans le milieu d’indice i .

Les résultats donnés schématiquement sur la figure 19 peuvent s’expliquer de la façon suivante:

Interface solide-liquide: Le modèle DMM prévoit qu’une grande majorité des phonons incidents seront diffusés dans le liquide, car la densité d’états dans celui-ci est beaucoup plus importante que dans le solide, donnant ainsi une faible résistance d’interface. Le modèle AMM en revanche favorisera la réflexion à l’interface, en raison de la très grande différence dans les vitesses de propagation, et la résistance d’interface prédite par ce modèle devrait être élevée.

Interface ”imaginaire” entre deux solides identiques: Les densités d’états étant les mêmes de part et d’autre de l’interface, la probabilité de transmission dans le modèle DMM est de 50%. Le même raisonnement sur les vitesses de propagation donne une transmission totale avec le modèle AMM, et donc une résistance d’interface beaucoup plus faible. Il s’agit d’une limite du modèle DMM.

Interface entre deux solides différents: Les différences de densités d’état et de vitesse de propagation sont assez faibles et les deux modèles donnent des valeurs sensiblement identiques de résistance d’interface. Prendre en compte la diffusion n’a que peu d’effet sur l’évaluation du transfert thermique.

Les figures 20 et 21 présentent une comparaison de la résistance d’interface obtenue par les modèles AMM et DMM avec des valeurs mesurées pour l’hélium et différents solides respectivement. Comme indiqué ci-dessus dans le cas d’une interface solide-fluide, le modèle DMM tend à donner une valeur faible de résistance et le modèle AMM une valeur élevée. Pour le cas présenté sur la figure 20, les deux modèles donnent des bornes supérieures et inférieures de la résistance.

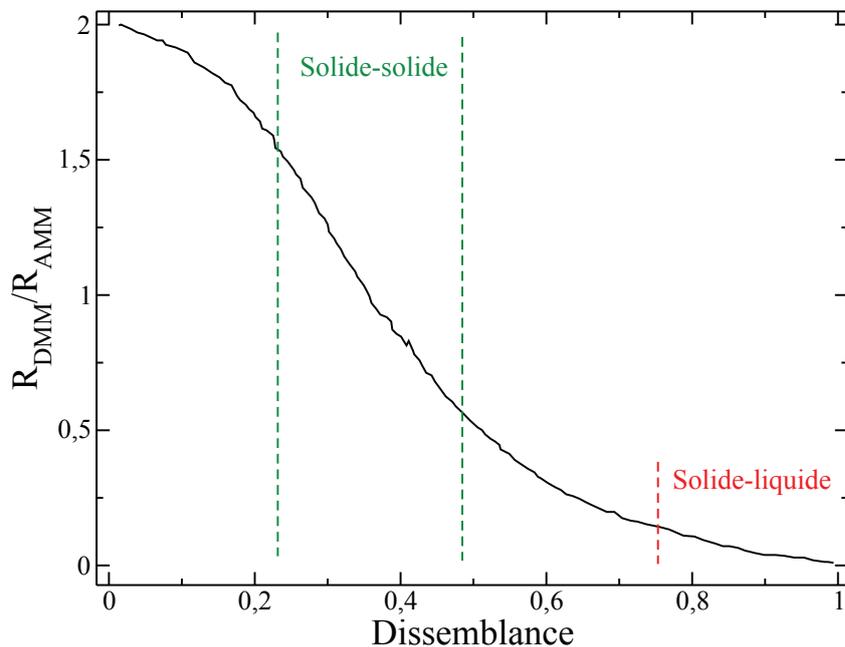


Figure 19: Rapport des résistances d'interface calculées à partir des modèles DMM (R_{DMM}) et AMM (R_{AMM}) en fonction de la différence de densité d'état et de vitesse de propagation entre les deux milieux considérés. Figure reproduite de [73].

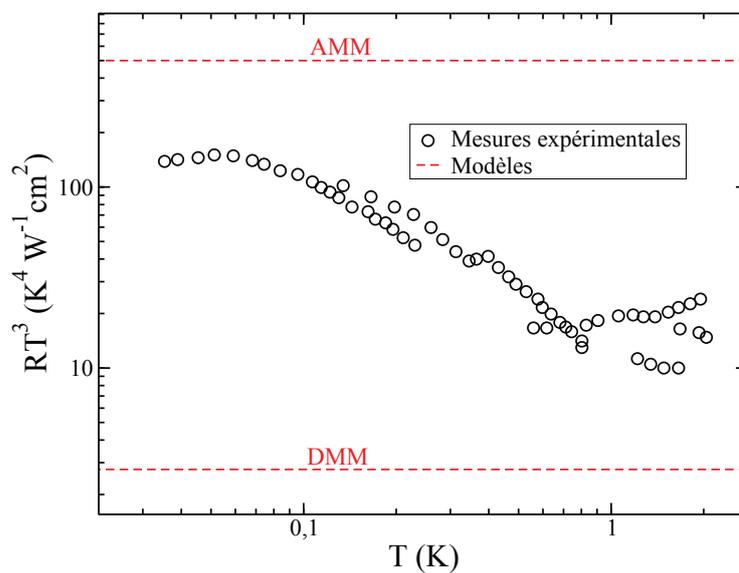


Figure 20: Comparaison de valeurs mesurées de la conductance d'interface d'un système cuivre solide - hélium ^4He avec les valeurs prédites par les modèles AMM et DMM. Figure reproduite de [73].

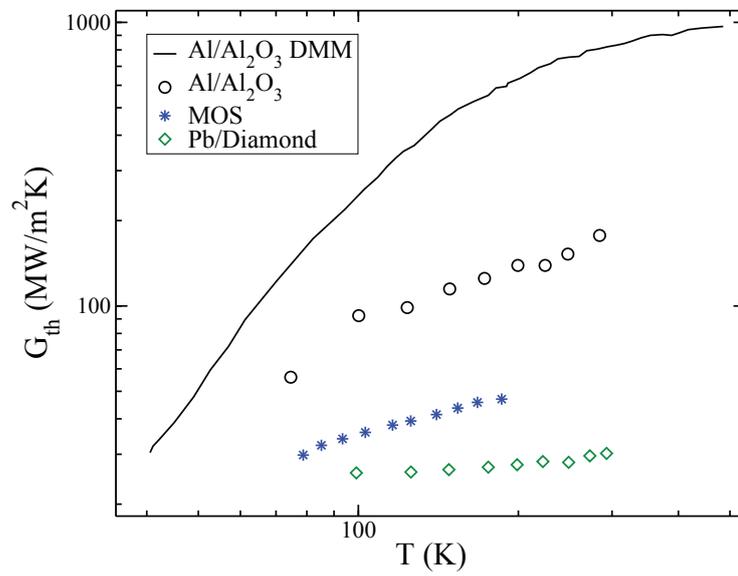


Figure 21: Comparaison de valeurs mesurées de la conductance d'interface de différents systèmes avec les valeurs prédites par le modèle DMM calculé pour Al/Al₂O₃. Figure reproduite de [74].

I.4.3 Évaluation de la résistance d'interface

L'une des méthodes expérimentales employées pour déterminer la conductance d'interface est la thermoréfectance résolue en temps (time-domain thermoreflectance). Le principe repose sur la mesure de la réflectance d'un métal, qui dépend de ses propriétés acoustiques. Ces dernières étant modifiées par l'échauffement du matériau, cette méthode donne accès à la variation temporelle de température du milieu dont on peut déduire les flux thermiques qui le parcourent. La thermoréfectance a été employée aussi bien pour des interfaces solide-solide [75] que solide-liquide [76].

I.4.3.1 Interface solide-solide

En 2012, Duda et al. mesurent la conductance d'interface entre un film fin d'aluminium et un substrat de silice [77]. Ils montrent que graver la surface du métal provoque l'oxydation de cette dernière et diminue la conductance d'interface de presque 50%. En particulier, le choix de la méthode de gravure permet de précisément obtenir la conductance d'interface désirée, les résistances d'interface métal-oxyde et oxyde-substrat pouvant s'additionner de manière analogue à ce qui se fait en électrocinétique pour obtenir une résistance globale. La conductance d'interface est également fortement influencée par toute modification de la surface, sa rugosité, d'éventuelles dislocations ou la force des liaisons interatomiques entre les deux matériaux [78].

Les modèles AMM et DMM traitent le transfert thermique associé aux phonons uniquement. Dans le cas de deux milieux solides, en particulier à l'interface métal-diélectrique, les valeurs de conductance d'interface mesurées par thermoéfectance ne sont pas en accord avec les prédictions théoriques. En particulier, Stoner et Maris mesurent en 1993 la conductance d'interface entre le plomb et le diamant [79] entre 50 K et 300 K. Leur mesure est supérieure d'un ordre de grandeur à la valeur que donne l'estimation théorique en supposant un transfert purement élastique à deux phonons (30 MW/m²K contre 2,5 MW/m²K).

L'une des hypothèses avancées dans le cas de milieux de taille réduite est que les électrons excités dans le métal par l'impulsion laser, en plus de l'interaction directe avec les phonons de ce même métal, peuvent être impliqués également dans le transfert thermique à l'interface. Le transport énergétique assuré par les électrons est dominant à l'interface entre deux métaux [80] et peut être du même ordre que le couplage phonon-phonon dans les diélectriques. Ceci suppose l'existence d'une seconde conductance d'interface σ_{e-ph} liée au couplage électron-phonon à l'interface entre les deux milieux.

Cette explication est cependant remise en cause par Lyeo et al. [81]. Ces derniers mesurent par thermoréfectance la conductance thermique entre différents conducteurs ou diélectriques et un autre matériau qu'ils varient de sorte à explorer l'effet de différentes propriétés électroniques. Ainsi, la comparaison entre les résultats obtenus en employant le plomb (métal) et le bismuth (semi-métal) donne un facteur 2 pour les valeurs de G_{th} alors qu'il est de 600 pour les capacités thermiques électroniques. Pour Lyeo et al., ceci va à l'encontre d'une contribution des électrons au transport thermique en surface.

Ils observent également une dépendance linéaire de G_{th} avec la température, d'où ils concluent à un processus à trois phonons qui explique que la limite de rayonnement sous-estime la conductance.

I.4.3.2 Interface solide-liquide

Des modèles AMM et DMM, quelle que soit leur précision dans l'évaluation quantitative de la résistance d'interface, on peut retenir notamment que cette dernière dépend très fortement du couplage entre les deux milieux. Dans le cas d'un fluide sur un métal, ce couplage est très dépendant de la mouillabilité du fluide. Divers travaux numériques et expérimentaux récents ont permis de décrire cet effet.

En 2006, Cahill et al. utilisent la thermoréfectance résolue en temps pour étudier la résistance d'interface entre des solides fonctionnalisés par des monocouches auto-assemblées et l'eau [76]. L'utilisation de monocouches greffées sur les solides permet de changer le mouillage du liquide sur le solide à l'aide de différents groupements fonctionnels (-CH₃, -OH, ...). Les résultats ainsi obtenus donnent une longueur de Kapitza de 10 nm à 12 nm pour des surfaces hydrophobes, soit 2 à 3 fois plus larges que dans le cas hydrophile pour lequel cette longueur varie entre 3 nm et 6 nm. Cette variation montre un effet non-négligeable de l'interaction fluide-solide sur la résistance d'interface, cette dernière restant toutefois très importante même dans le cas hydrophobe. D'après les mesures effectuées dans [76], la conductance thermique d'interface varie dans un intervalle [150; 250] MW/m²K.

À partir de simulations de dynamique moléculaire, Shenogina et al. montrent que cette conductance est proportionnelle au travail $W = \gamma(1 + \cos \theta)$ d'adhésion du liquide de tension superficielle γ sur la surface du solide [82]. Ils soulignent ainsi le rapport direct existant entre la conduction thermique et la force de l'interaction fluide-solide. Dans leurs simulations ils reproduisent la même configuration que celle utilisée dans l'expérience de Cahill et al.. Ils trouvent une dépendance linéaire entre la conductance d'interface et le cosinus de l'angle de contact θ du fluide sur la surface fonctionnalisée du solide:

$$G_{th} = G_0 (1 + \cos(\theta)) \quad (11)$$

avec $G_0 = 85$ MW/m²K. Leurs résultats sont reproduits sur la figure 22 et montrent un bon accord avec ceux de Cahill et al. Notons que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle reportée par Plech et al. [62]. Ces derniers utilisent la conductance d'interface comme paramètre d'interpolation pour décrire les résultats expérimentaux obtenus par diffusion des rayons X et trouvent une conductance de 105 MW/m²K.

I.4.3.3 Interface solide-gaz

Si un solide n'est plus au contact d'un liquide mais d'un gaz, l'interaction entre les deux milieux est beaucoup moins forte. On s'attend, d'après ce qui a été dit précédemment,

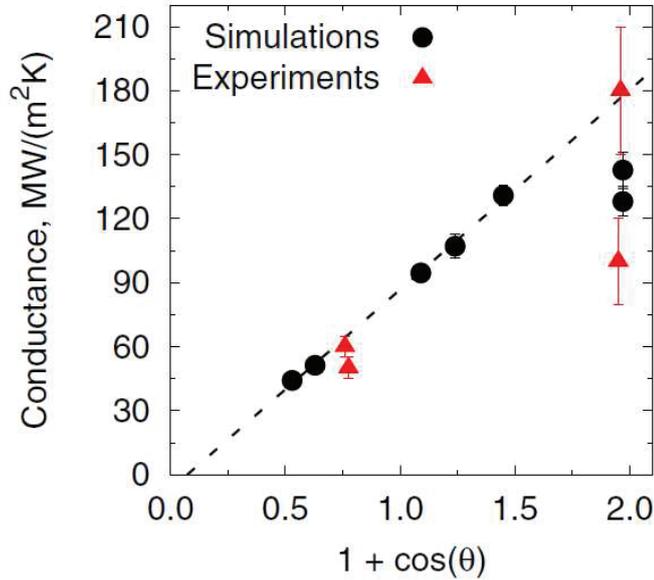


Figure 22: Conductance thermique d'interface G_{th} obtenue par dynamique moléculaire (cercles) [82] et par l'expérience (triangles) [76]. La ligne en pointillé est l'ajustement linéaire proposé par [82]. Figure extraite de [82].

à ce que la résistance thermique augmente drastiquement et donc à ce que la conductance chute. Dans un article récent, Liang et al. évaluent G_{th} pour un système platine-argon, à l'aide de simulations par dynamique moléculaire à l'équilibre et hors équilibre [83]. L'utilisation de simulations numériques leur permet de faire varier le potentiel d'interaction gaz-solide et d'analyser les valeurs obtenues pour G_{th} en fonction de la structuration du gaz à la surface du solide. Ils obtiennent des valeurs de conductance d'interface très faibles, de l'ordre de 0,1 MW/m²K. Ils observent également, pour les forts potentiels d'interaction, une structuration locale du gaz qui forme une ou quelques couches successives à la surface du solide. La conductance d'interface augmente alors d'un ordre de grandeur, les couches adsorbées se comportant comme un liquide en surface du solide. La conductance effective est alors celle à l'interface entre la dernière couche adsorbée et le gaz environnant. L'effet de l'augmentation du potentiel d'interaction peut se retrouver en diminuant la température. Une étude similaire sur l'interface entre des nanotubes de carbone et l'air donne une valeur semblable de la conductance d'interface et la même augmentation avec la force d'interaction [84].

I.5 Nanobulles autour de nanoparticules chauffées: études existantes

Voyons pour finir les études déjà menées sur le problème spécifique de la génération de nanobulles autour de nanoparticules. On évoquera en premier lieu, sur la base des éléments donnés précédemment, les méthodes de détection employées. Une seconde section sera consacrée aux observations et aux modèles développés pour appréhender ces résultats. Nous y aborderons les enjeux actuels et les questions fondamentales qui font l'objet de cette thèse.

I.5.1 Interaction nanoparticule-laser et détection des nanobulles

Nous avons évoqué précédemment les méthodes de spectroscopie d'absorption résolues en temps qui permettent d'étudier la dynamique de relaxation électronique aux temps courts (couplage électron-phonon) et aux temps longs (diffusion thermique dans la matrice métallique). Ces méthodes peuvent être appliquées à la détection des nanobulles et complétées par d'autres techniques optiques donnant des informations plus vastes sur l'état du système composé par la particule et le fluide environnant.

I.5.1.1 Spectroscopie des rayons X

L'utilisation de la spectroscopie ultrarapide par rayons X permet de détecter d'éventuels changements de forme, de taille, ou d'état thermodynamique des nanoparticules et du fluide environnant. Le principe repose sur la mesure du facteur de structure du système formé par la nanoparticule et le fluide environnant à différents instants après l'irradiation par le pulse laser. Le profil ainsi obtenu peut alors être comparé avec celui mesuré à l'équilibre thermique initial [85]. Le facteur de structure $S(Q)$, Q étant le vecteur de diffusion, est lié à la densité électronique et à la taille des différents éléments diffusant. Selon l'angle du cône de diffusion observé, on peut analyser spécifiquement le signal envoyé par la particule (petits angles) et l'eau (grands angles). Par cette méthode, Plech et al. ont pu notamment mesurer l'expansion thermique d'une nanoparticule d'or et en déduire la dynamique de relaxation thermique de la matrice métallique et la conductance d'interface [62, 86]. Cette méthode permet également d'identifier la fusion éventuelle des nanoparticules. De plus, la diffusion des rayons X étant sensible à tous les changements structurels de la matière, elle présente une réponse spécifique lors de la forte compression du liquide menant à une nanobulle de vapeur [86] et permet de mesurer son rayon à différents instants [1, 27]. Connaissant la variation du facteur de structure avec la pression pour l'eau, il est possible d'interpréter quantitativement les mesures de $S(Q)$ en terme de variation de pression du fluide. En outre, ces différentes observations peuvent se compléter: une variation discontinue de la température de la nanoparticule, liée à une forte augmentation de la résistance d'interface, est un indice supplémentaire permettant de confirmer la présence de vapeur au contact du métal.

La figure 23 présente les résultats obtenus par diffraction des rayons X dans [86] et [85]. Le signal oscillant pour $Q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ est une signature de la présence de bulles.

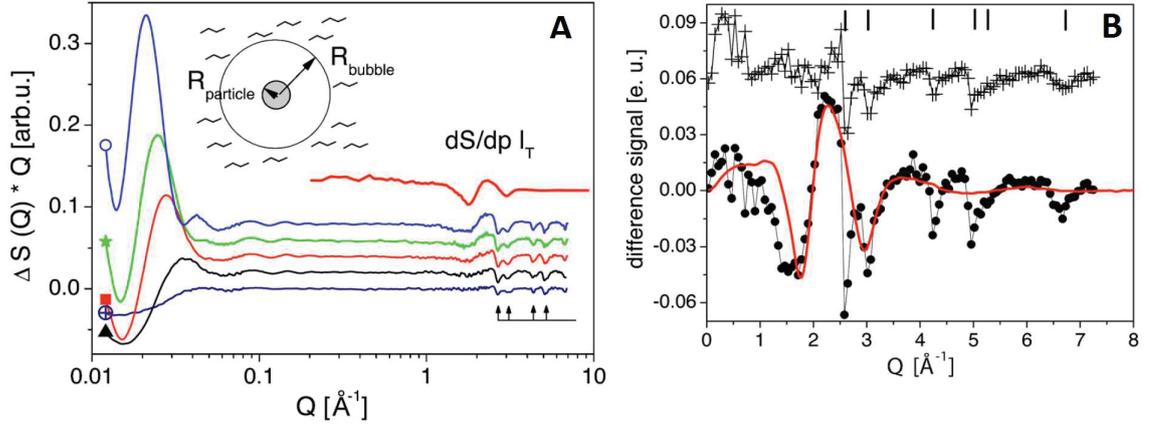


Figure 23: Variation du facteur de structure $S(Q)$ par rapport à la référence à l'équilibre initial, en fonction du vecteur de diffusion Q . La figure A présente des résultats pour différentes fluences laser (croissantes de bas en haut), 300 ps après le pulse d'excitation. La figure B présente des résultats similaires pour deux fluences différentes, 500 ps après le pulse d'excitation. Les flèches sur la figure A et les barres sur la figure B indiquent la réponse de la structure fcc de l'or. Les lignes rouges sont la mesure de $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ pour l'eau, normalisée pour reproduire les résultats expérimentaux. Figures extraites de [86] et [85].

La fréquence d'oscillation donne la taille des bulles. Le signal entre 1 \AA^{-1} et 5 \AA^{-1} est dû à la compression du fluide. Il est comparé avec la variation connue du facteur de structure avec la pression (ligne rouge), ce qui permet de quantifier la variation de volume de l'eau et donc la taille de la bulle de vapeur produite. Dans la région $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ une partie du signal est négatif, ce qui indique la fusion des particules. Les auteurs précisent en outre qu'une fragmentation des particules peut être également observée pour les fluences les plus élevées.

La microscopie à transmission électronique et la diffraction des rayons X résolue en temps sont cependant des méthodes coûteuses et difficiles à mettre en place.

I.5.1.2 Méthodes optiques et acoustique

Lapotko et al. proposent trois techniques de détection qui peuvent être couplées pour identifier la présence de nanobulles [30, 87]. Ces méthodes sont schématisées sur la figure 24 et les observations émanant de chacune d'entre elles sont données sur la figure 25.

Mesure de la lumière diffusée: la mesure de la lumière diffusée par les nanobulles à partir d'une source laser pulsée de durée plus courte que le temps de vie des bulles, qui compense la faible section efficace de diffusion des bulles, peut être synchronisée avec la source de diffusion. Cette méthode donne une vue d'ensemble de la solution

de nanoparticules (figure 24-a et encart de la figure 25-I). Elle permet d'obtenir un instantané de l'état du système.

Mesure de l'extinction: la mesure de l'extinction d'un signal sonde en continu offre une meilleure résolution spatio-temporelle et permet de suivre la dynamique d'une bulle par la variation de l'intensité du signal collecté. Une nanobulle n'absorbant pas le rayonnement, l'extinction du signal est égale à la fraction diffusée par la bulle. La détection doit cependant être focalisée sur une nanobulle en particulier, négligeant les phénomènes se produisant autour de nanoparticules plus éloignées (figures 24-b et 25-I). On constate sur les figures 25-I que l'intensité du signal reçu est d'autant plus grande que le nombre de bulles générées est important. Cette méthode renseigne en outre sur les aspects temporels de la production des bulles

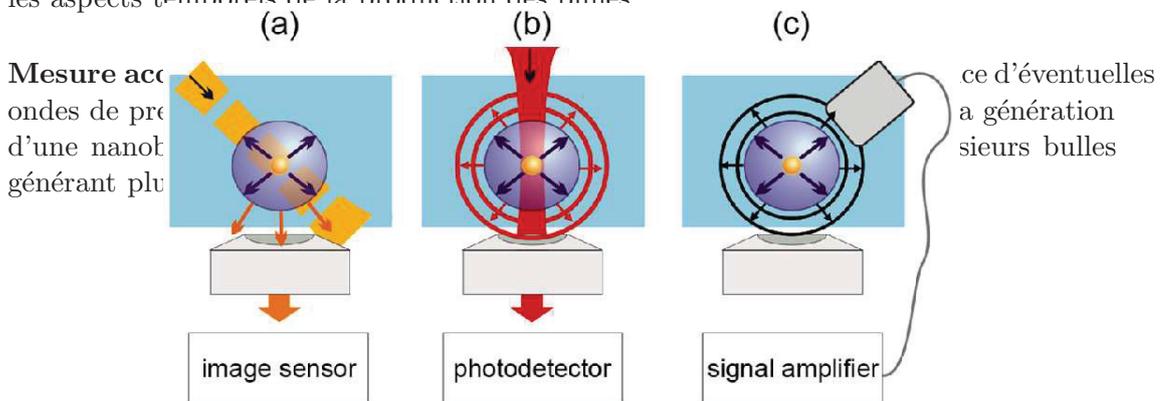


Figure 24: Trois méthodes de détection des nanobulles. (a) Diffusion optique résolue en temps avec un pulse sonde court et une détection lente d'image. (b) Extinction optique mesurée en continu avec un photodétecteur rapide. (c) Détection acoustique résolue en temps avec un détecteur d'ultrasons. Figure reproduite de [87].

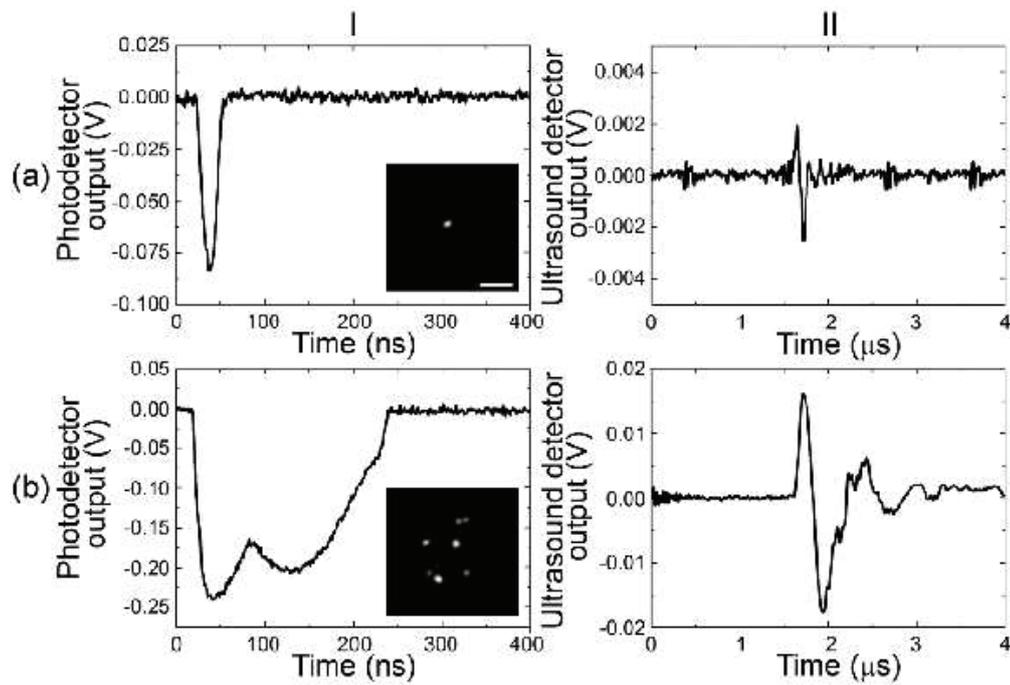


Figure 25: Résultats obtenus avec les méthodes présentées en figure 24. (I) Mesure d'extinction optique (figures principales) et de diffusion (encarts). (II) Réponse acoustique. Les figures (a) correspondent à une nanobulle unique et les figures (b) à plusieurs nanobulles de diamètres maximaux différents (la fluence du laser pompe étant plus élevée dans le cas (b) que dans le cas (a)). Figure reproduite de [87].

Nous avons ici présenté brièvement les trois méthodes proposées par Lapotko et al. Nous proposons à présent de donner une explication des résultats observés par ces méthodes.

Exploitation des résultats: Intéressons-nous maintenant aux résultats de ce type d'expérience menée sur des nanoparticules uniques (figure 27-a) et sur des clusters de nanoparticules (figure 27-e) par Lapotko et al. [31]. Leur méthode repose sur la génération de nanobulles grâce à un laser pompe opérant à la résonance plasmon (520 nm) et la détection avec un laser sonde de faible fluence et hors résonance (690 nm), ce qui permet de limiter les effets de l'observation sur le système. Le laser pompe illumine une large région et son intensité est plus importante au centre du faisceau. Les particules se trouvant à cet endroit sont donc plus fortement chauffées que celles situées en périphérie du faisceau. Les auteurs observent, comme reproduit sur les figures 27-b (particules uniques) et 27-f (clusters), une disparition du signal sonde pour des particules peu chauffées par le laser pompe, alors que les nanoparticules au centre du faisceau pompe montrent une augmentation très importante de l'intensité du signal sonde diffusé (bleaching).

Ils attribuent ces observations à la présence de nanobulles autour des particules ou clusters les plus chauffés, nanobulles qui sont d'excellentes sources de dispersion de la lumière. Les nanoparticules les moins chauffées, quant à elles, relaxent par échange thermique avec le fluide environnant. Il se crée donc dans leur environnement un gradient thermique, qui introduit un gradient d'indice optique responsable de la disparition du signal [31, 27]. Ce phénomène, comparable à l'effet mirage à l'échelle macroscopique, est schématisé sur la figure 26.

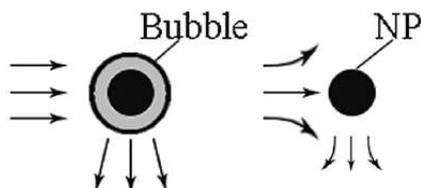


Figure 26: Représentation schématique de l'interaction laser sonde - particule en présence d'une bulle de vapeur (gauche) et pour une particule entourée d'un fluide sous gradient thermique (droite). Figure reproduite de [31].

L'utilisation de clusters permet d'augmenter l'intensité de l'interaction avec le laser pompe par recouvrement des résonances plasmon et des gradients thermiques autour des particules individuelles (voir la représentation schématique de la figure 11-c page 25 proposée par [37]). Il en résulte de plus grosses bulles [30]. Sur la figure 27-g, on voit que ceci se traduit par une intensité plus grande des signaux optiques, en comparaison avec la figure 27-c.

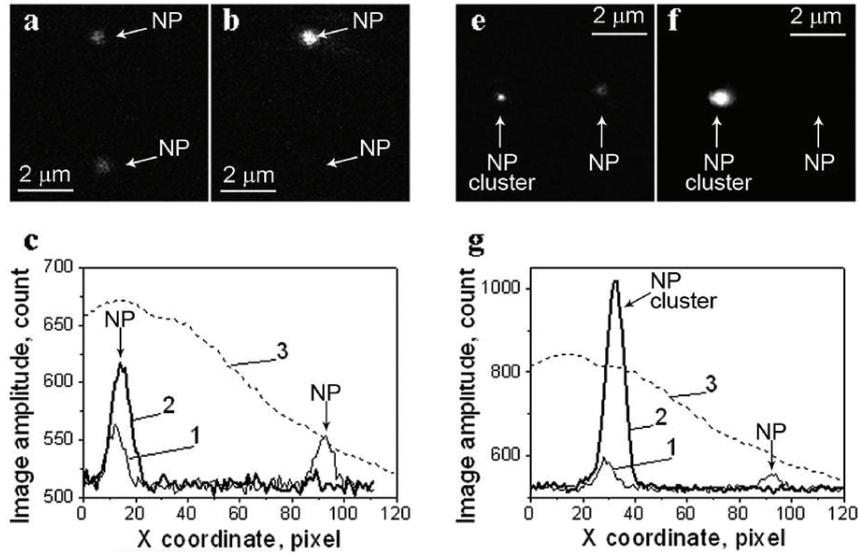


Figure 27: Images obtenues par dispersion optique résolue en temps sur des nanoparticules de diamètre 250 nm (figures de gauche) et sur des particules ou clusters de particules de diamètre 30 nm (figures de droite), avant utilisation du laser pompe ((a) et (e)) et 9 ns après ((b) et (f)). Les figures (c) et (g) montrent l'amplitude du signal mesuré en fonction de la position dans l'échantillon: 1- avant le laser pompe. 2- 9 ns après le laser pompe. 3- Étendue spatiale du laser pompe. Figures reproduites de [31].

I.5.2 Approche alternative hors résonance plasmon

Dans deux articles de 2012 et 2013, Boulais et al. présentent les résultats d'une approche alternative sur la génération de nanobulles autour d'une nanoparticule d'or sphérique [88] et de nano-bâtonnets [89] respectivement, en se plaçant hors résonance plasmon dans le spectre de longueurs d'onde utile pour les applications biomédicales (800 nm, voir la figure 14 page 28). Suivant une approche à la fois expérimentale et de modélisation, ils concluent à la possibilité de générer une nanobulle par l'intermédiaire d'un plasma qui cède directement son énergie à l'eau par augmentation du champ proche sans passer par l'intermédiaire du couplage électron-phonon.

Le mécanisme d'interaction par l'intermédiaire du champ proche permet selon les auteurs d'éviter l'échauffement des nanoparticules et les conséquences sur leur intégrité. Ils précisent que dans le cas de nano-bâtonnets, l'augmentation du champ proche se produit au dessus d'une fluence seuil, les faibles fluences menant à l'échauffement de la matrice et à un changement de forme des particules, la longueur d'onde 800 nm correspondant à la résonance plasmon du mode longitudinal des particules. Le modèle proposé est complexe par le nombre d'effets dont il rend compte et n'a pas à notre connaissance été complété par d'autres études.

Ces travaux devaient être mentionnés par souci d'exhaustivité, l'approche hors

résonance plasmon étant peu documentée. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne considérerons l'interaction particule-rayonnement qu'à la résonance plasmon. Nous proposons maintenant de présenter les principaux enjeux relatifs à l'étude des nanobulles de vapeur, qui font l'objet de ce travail de thèse.

I.5.3 Enjeux actuels

La difficulté à observer des nanobulles, inhérente aux échelles de temps et d'espace très réduites, se retrouve dès lors que l'on souhaite expliquer les conditions de leur génération et leur dynamique. La compréhension de ces deux éléments est cependant essentielle, d'abord d'un point de vue fondamental, mais aussi afin d'optimiser les conditions de production des nanobulles pour les applications décrites plus haut. En particulier, plusieurs auteurs se sont interrogés sur la validité des modèles utilisés habituellement aux échelles macroscopiques et microscopiques pour l'étude des nanobulles. Nous avons évoqué en début de ce manuscrit les études de Rayleigh et les modèles permettant de décrire des bulles de taille micrométrique. Ces modèles sont-ils toujours valables à l'échelle nanométrique? De même, plusieurs théories rendent compte de l'ébullition dans un fluide en volume. Certaines considérations issues de ces modèles s'appliquent-elles toujours au phénomène violent qu'est l'ébullition explosive? Ces questions ont motivé plusieurs travaux de modélisation et d'analyse, dont nous donnerons quelques conclusions dans ce qui suit.

I.5.3.1 Seuil de production des nanobulles

L'une des premières interrogations quant à la génération des nanobulles concerne leur seuil d'apparition, à savoir la fluence minimale permettant la vaporisation explosive dans le fluide. Si tous les auteurs s'accordent à dire qu'un tel seuil existe, l'interprétation qu'ils en donnent diffère.

Par l'étude de l'ébullition autour d'un microfil de platine dans l'eau, Glod et al. donnent un critère pour l'ébullition explosive [90]. Le nanofil dans cette étude est chauffé par un pulse laser de 8 μ s et de puissance variable. L'échauffement du fil produit une variation linéaire de sa résistivité électrique, mesurable par l'application d'un courant électrique. Les auteurs identifient l'apparition d'une bulle autour du fil lorsque l'augmentation de la température du fil présente une rupture de pente. La brusque accélération du chauffage est liée à la forte diminution du flux thermique vers le fluide due à une résistance d'interface solide-vapeur augmentée. Simultanément, un capteur de pression et un microscope permettent de confirmer l'apparition de bulles. Les auteurs montrent que la température du fluide en surface du fil doit atteindre 303 °C pour que la nucléation homogène se produise. Ils observent cependant des bulles à de plus faibles échauffements, qu'ils attribuent à la nucléation homogène initiée sur les défauts du fil. La valeur de 303 °C (576 K, soit 89 % de la température critique de l'eau) correspond au seuil de stabilité de l'eau métastable.

Dans un article de 2009, Wen utilise une approche différente [23] pour quantifier

le chauffage de nanoparticules d'or dans l'eau. Il s'intéresse uniquement à l'équation d'évolution de la température de la nanoparticule, en négligeant la température électronique et en supposant un profil de température variant comme $1/r$ dans l'eau. Il donne en premier lieu des arguments qualitatifs sur les conditions permettant le meilleur chauffage de la nanoparticule: le rayon de la nanoparticule devrait être assez grand pour augmenter le temps caractéristique de diffusion $\tau = R_{\text{np}}^2/\alpha_l$ (où α_l est la diffusivité de l'eau) au delà de la durée du pulse, mais assez petit pour que l'échauffement dû au pulse soit maximal. Les résultats de Wen l'amènent à la conclusion que l'hyperthermie n'est pas un mécanisme viable pour une application biomédicale, en raison d'une trop faible élévation de température dans le fluide sur des distances conséquentes. En revanche, il souligne la possible production de nanobulles, suivant une nucléation vraisemblablement homogène. Il considère le seuil de nucléation comme la puissance laser minimale pour que la température dans une coquille de 2 nm d'épaisseur autour de la particule soit chauffée au delà de 600 K, soit 92% de la température critique de l'eau. Sa description des caractéristiques d'une nanobulle ainsi formée reste cependant assez sommaire, basée essentiellement sur des arguments dimensionnels.

Trois groupes quantifient le seuil d'apparition des nanobulles autour de nanoparticules chauffées par laser. Pour Plech et al. [1] et Hashimoto et al. [91], ce seuil varie avec le rayon des particules selon l'évolution présentée sur la figure 28. Les deux groupes mentionnent le franchissement de la température spinodale comme critère pour l'ébullition explosive.

Plech et al. utilisent la résolution des équations de diffusion thermique par les transformées de Laplace, qui donne une expression pour l'évolution temporelle de l'échauffement de la nanoparticule et du fluide. Ce modèle suppose de connaître l'échauffement initial de la nanoparticule, qui peut être relié à une fluence laser donnée. Appliquant ce modèle Plech et al. parviennent à un bon accord avec leurs observations expérimentales. Cependant, ils ne précisent pas la position dans le fluide à laquelle la température spinodale est franchie dans leur modèle, ni s'ils tiennent compte ou non d'une possible fusion des nanoparticules. Notons également que ce modèle suppose que le transfert thermique de la particule au fluide débute après le chauffage de la particule par le laser. Il ne permet donc pas de considérer des pulses autres qu'ultracourts.

Hashimoto et al. développent un modèle dans lequel ils supposent qu'une couche de fluide entourant la particule, d'une certaine épaisseur, doit être chauffée à une température moyenne égalant la température spinodale. Ils obtiennent ainsi un bon accord avec leurs résultats expérimentaux. Leur modèle manque cependant de bases théoriques, en ce qu'il néglige les très forts gradients de température dans le fluide à proximité de la nanoparticule.

Lapotko et al. évaluent le seuil de vaporisation autour de nanoparticules uniques, de clusters de particules et de particules de type cœur-coquille d'or et de silicium, pour un pulse de durée 0,5 ns [92]. Ils obtiennent des fluences seuil dix fois supérieures à celles reportées par Plech et al. et Hashimoto et al.. Sans proposer réellement de modèle, ils estiment que le seuil de vaporisation devrait correspondre au chauffage de la nanoparti-

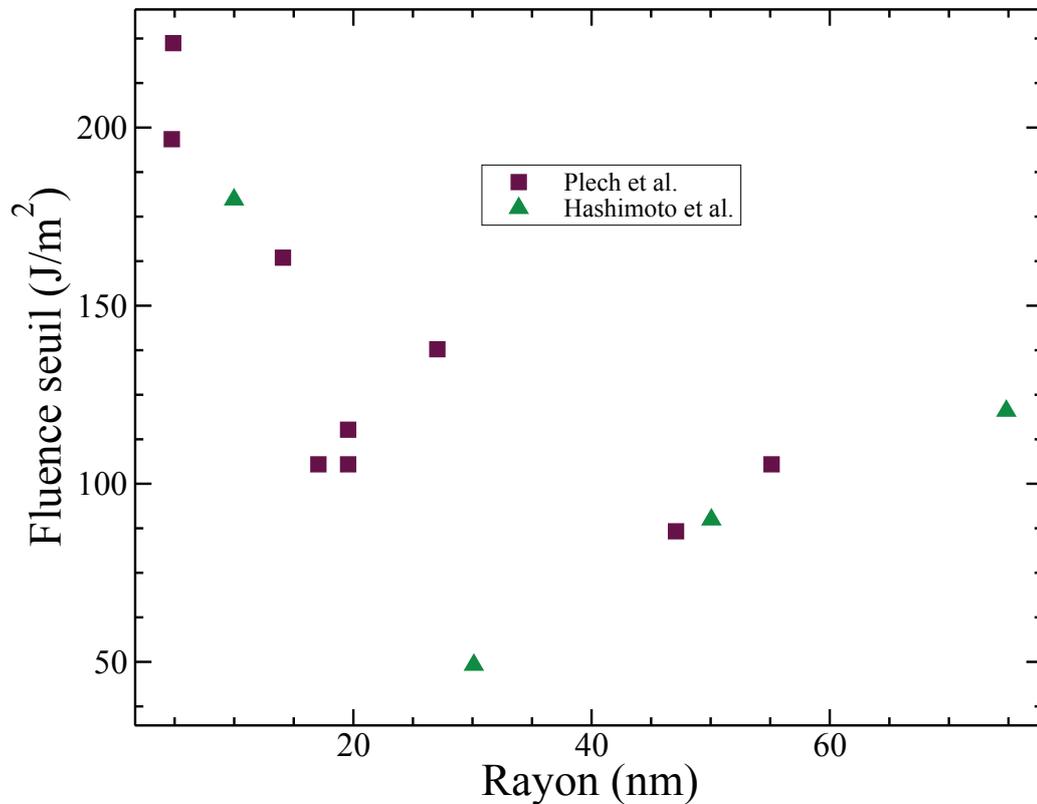


Figure 28: Fluence seuil mesurée expérimentalement pour l'ébullition explosive en fonction du rayon des nanoparticules, reportée par Plech et al. [1] (carrés violets) et Hashimoto et al. [91] (triangles verts). Le laser pompe employé est un laser femtoseconde dans les deux cas.

cule à la température critique de l'eau. La différence entre cette estimation et les seuils expérimentaux est d'un ordre de grandeur, pour tous les types de particules étudiés. Les auteurs justifient cette différence par la très forte pression de Laplace appliquée à des bulles de rayon nanométrique. Pour surpasser cette pression, toujours selon les auteurs, la vapeur devrait être amenée à des températures bien supérieures à celles estimées par leur modèle.

Il existe donc plusieurs manières d'envisager le seuil de génération des nanobulles. Le franchissement de la température spinodale est celui qui bénéficie de la plus forte occurrence, mais la description fine de la vaporisation explosive souffre encore de quelques lacunes.

I.5.3.2 Optimisation de la taille et de la durée d'existence des bulles

Dans un article de 2009, Lapotko mesure le temps de vie des bulles et montre qu'elle augmente avec la fluence employée et avec la taille des nanoparticules, avec toutefois une saturation observée aux larges fluences et attribuée à un processus optique uniquement [30]. Il confirme également que la formation de nanobulles est un processus à seuil: il existe une fluence laser minimum, pour une durée de pulse pompe donnée, telle qu'une nanobulle soit produite. Suivant un argument phénoménologique, Lapotko estime que la durée du pulse devrait être assez longue pour que l'énergie ne soit pas immédiatement dissipée sous forme d'onde de choc, mais assez courte pour permettre le confinement thermique nécessaire à la vaporisation et éviter les pertes thermiques par diffusion dans le fluide.

Le seuil en fluence pour des particules nanométriques diminue lorsque la taille des particules augmente, observation attribuée à une diminution de la pression de Laplace et des effets visqueux, contrairement à ce qui est observé pour des particules micrométriques. En dessous de ce seuil, la réponse optique du système montre une forte décroissance en intensité, signature d'un échauffement global du fluide proche de la particule. De manière étonnante, la production de nanobulles annule ce signal dû à l'échauffement, qui n'est pas présent avant leur génération ni même de manière résiduelle à l'effondrement de la bulle, alors que l'on pourrait s'attendre à ce que l'effondrement d'une nanobulle produise un fort échauffement.

Lapotko souligne qu'il n'observe aucun phénomène utilisant l'énergie emmagasinée par la bulle à sa génération: oscillations dues à la viscosité ou ondes de pression.

Il formule plusieurs hypothèses pour expliquer l'absence de chauffage résiduel du fluide après l'effondrement d'une nanobulle:

- La bulle diffuse la lumière du laser pompe, entraînant une diminution de la fluence effectivement reçue par la nanoparticule et de son échauffement.
- Seule une partie (typiquement moins de 1%) de l'énergie de la nanoparticule est effectivement convertie en énergie mécanique dans la bulle. Cette faible quantité, une fois dissipée par la bulle, n'est pas suffisante pour chauffer le fluide.
- La nanobulle agit comme un isolant thermique pour la nanoparticule et empêche par ce biais le chauffage du fluide environnant.
- Après l'effondrement de la nanobulle, l'énergie de la nanoparticule est dissipée sous forme de chaleur principalement, mais une partie pourrait être consommée par émissions acoustiques ou optiques, bien qu'aucune observation d'un tel phénomène ne vienne appuyer ce point.

Ces dernières hypothèses, certaines contradictoires entre elles, sont intéressantes en ce qu'elles montrent la nécessité de mieux comprendre les mécanismes physiques régissant l'apparition des nanobulles et le comportement du fluide avant la génération d'une nanobulle et pendant sa durée d'existence.

Chapitre II

Modèle

L'étude de la formation et de la croissance des nanobulles exige de décrire des phénomènes très localisés ayant une portée à longue distance par rapport aux longueurs caractéristiques du problème. En effet, si les effets thermiques ne se font ressentir que dans l'environnement proche de la particule, la formation d'une nanobulle s'accompagne de la génération d'une onde de pression que le système évacue sur une longue distance. Ce phénomène est d'ailleurs à la base du mécanisme de destruction des cellules qui fait l'intérêt des nanobulles dans le domaine médical, comme expliqué en introduction de ce manuscrit. La prise en compte de ces effets à une échelle spatiale plus étendue que le rayon des particules et l'étude de nanoparticules de diamètre cohérent avec l'expérience limite l'utilisation de méthodes telles que la dynamique moléculaire. Notre choix s'est porté sur un modèle continu déjà appliqué par le passé pour simuler le transport thermique interfacial et l'ébullition à l'échelle nanométrique [93, 94].

Dans ce chapitre nous détaillerons le modèle que nous avons employé. Une première partie sera consacrée à la modélisation du fluide. On y décrira ses propriétés thermodynamiques basées sur l'équation de van der Waals, puis la prise en compte des interfaces liquide-vapeur et fluide-solide, pour finir avec la modélisation de la dynamique dans le fluide. Dans une seconde partie nous donnerons les ingrédients que nous avons employés pour rendre compte de l'évolution énergétique de la nanoparticule et son couplage thermique avec le fluide, à travers les flux thermiques conductif et balistique notamment. La troisième partie sera consacrée à une étude dimensionnelle, qui permet d'une part de discriminer a priori les effets physiques prédominants dans le fluide et d'autre part de bâtir un système d'unités propre au code. Enfin, la dernière partie donnera plus de précision sur les difficultés numériques que nous avons rencontrées et la façon dont nous les avons contournées. En particulier, un paragraphe sera consacré aux conditions aux limites.

II.1 Description du fluide

Dans cette première partie, nous présentons le modèle que nous avons employé pour décrire le fluide. Après avoir donné des éléments concernant sa thermodynamique, nous nous intéressons plus particulièrement à la modélisation des interfaces liquide-vapeur et fluide-solide. Une dernière partie est consacrée à la prise en compte de la dynamique.

II.1.1 Théorie de van der Waals

Pour décrire les propriétés thermodynamiques du fluide en volume, notre choix s'est porté sur l'équation d'état de van der Waals, que sa formulation relativement simple rend aisément utilisable tout en tenant compte des équilibres thermodynamiques entre les phases liquide et vapeur. En effet, de par sa formulation, cette équation d'état décrit

aussi bien la thermodynamique de la phase liquide que celle de la phase vapeur et la transition du premier ordre qui permet de passer de l'une à l'autre. Elle fait également apparaître les valeurs critiques des paramètres thermodynamiques au delà desquelles cette transition ne se produit plus puisque le fluide passe dans le domaine supercritique.

D'après la théorie de van der Waals, la densité d'énergie libre dans un fluide peut être décrite en fonction de la température et de la densité de ce fluide par :

$$f = \rho k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) - 1 \right] - a \rho^2 \quad (12)$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \Lambda_0 (k_B T)^{-1/2}$$

où :

- $\rho = \frac{N}{V}$ est la densité volumique de molécules. On notera $\rho_m = m\rho$ la densité massique correspondante.
- T est la température.
- l'énergie de paire a et le covolume b sont les paramètres de l'équation de van der Waals représentant respectivement l'énergie d'interaction entre deux molécules et le volume exclu ou volume propre des particules.
- Λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie associée à une particule, h et m désignant respectivement la constante de Planck et la masse des molécules du fluide.

La pression P_{VdW} et le potentiel chimique μ dans les phases homogènes, en l'absence d'interface, s'écrivent :

$$P_{VdW} = - \left(\frac{\partial(f V)}{\partial V} \right)_{T,N} = -f + \rho \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (13)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial(f V)}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (14)$$

Nous utilisons dans l'équation (13) la notation P_{VdW} pour spécifier que cette expression de la pression est d'origine purement thermodynamique. Dans la suite de ce manuscrit, nous introduirons une seconde composante de la pression totale, relative à l'excès d'énergie induit par une variation locale de la densité. Développer les expressions précédentes mène à :

$$P_{VdW} = \frac{\rho k_B T}{1 - \rho b} - a \rho^2 = -f + \mu \rho \quad (15)$$

$$\mu = k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) + \frac{\rho b}{1 - \rho b} \right] - 2a \rho \quad (16)$$

Les valeurs critiques des grandeurs thermodynamiques sont celles qui annulent les dérivées première et seconde de la pression par rapport à la densité. Leur expression ainsi que les valeurs numériques pour l'eau sont données dans le tableau 2.

Paramètre critique	Expression	Valeur numérique
Pression critique P_c	$a/27b^2$	$221 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Densité critique ρ_c	$1/3b$	322 kg/m^3
température critique T_c	$8a/27bk_B$	647 K

Tableau 2: Expression des paramètres critiques dans la théorie de van der Waals et valeur de ces paramètres pour l'eau.

Dans la suite de l'étude, on fixe à 1 les paramètres a , b , k_B et Λ_0 .

À partir de l'expression de la pression et du potentiel chimique en fonction de la densité et de la température, il est possible de représenter la courbe de saturation et les courbes spinodales du fluide étudié. La courbe de saturation du fluide s'obtient en considérant, à une température donnée T les deux points du diagramme d'état du fluide pour lesquels la pression et le potentiel chimique sont identiques. Ces points n'existent que pour des températures inférieures à la température critique. Si l'on donne "vap" et "liq" pour indices respectivement à la pression de vapeur saturante et à la pression de liquide saturante ainsi qu'aux densités correspondantes, trouver les points appartenant à la courbe de saturation revient à résoudre numériquement les deux équations:

$$\begin{aligned} P_{\text{VdW}}(\rho_{\text{liq}}(T), T) &= P_{\text{VdW}}(\rho_{\text{vap}}(T), T) \\ \mu(\rho_{\text{liq}}(T), T) &= \mu(\rho_{\text{vap}}(T), T) \end{aligned} \quad (17)$$

qui expriment l'égalité de la pression et du potentiel chimique au sein des deux phases à coexistence. Par la suite, pour une température T donnée, nous noterons $P_{\text{coex}}(T)$ et $\mu_{\text{coex}}(T)$ la pression et le potentiel chimique solutions des équations (17).

On peut ensuite déterminer les lieux du diagramme de phase correspondant à la courbe spinodale en trouvant les deux densités qui, pour une température donnée $T < T_c$, donnent les extrema de la pression:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 0 \quad (18)$$

L'équation (18) exprime le changement de signe de la compressibilité du fluide au passage de la spinodale. L'ensemble des valeurs donnant les spinodales et la courbe de saturation permettent de déterminer l'état thermodynamique local du fluide en fonction de sa température et de sa densité. Le diagramme de phase P - ρ obtenu en résolvant les équations (17) et (18) est représenté sur la figure 29. Sur ce diagramme sont représentées

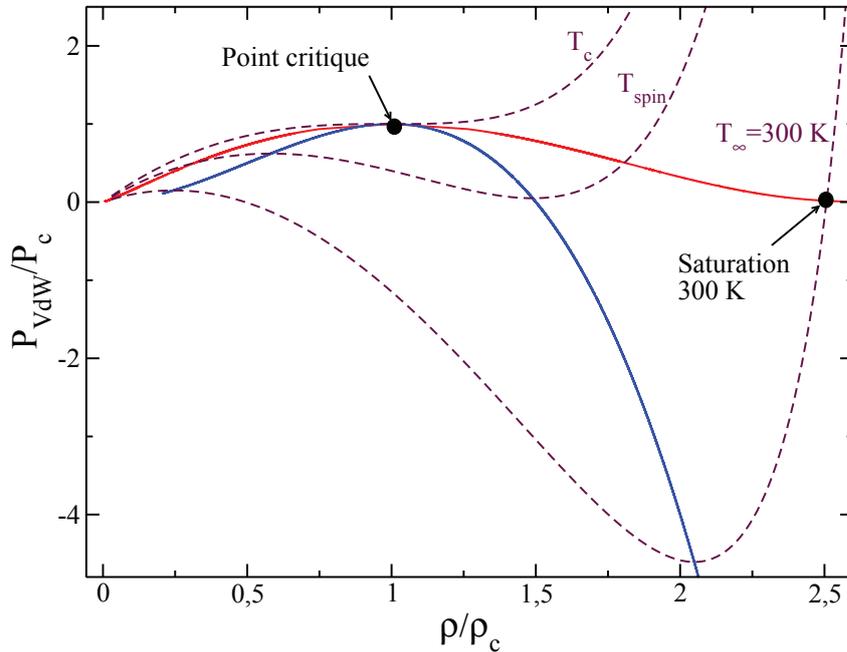


Figure 29: Diagramme P - ρ d'un fluide de van der Waals. La courbe rouge correspond à la saturation, la courbe bleue à la spinodale, obtenues avec les équations (17) et (18) respectivement. Pour $T > T_c$, le fluide est supercritique. Pour $T < T_c$, les courbes rouge et bleue délimitent, de gauche à droite, les régions vapeur stable, vapeur métastable, instable, liquide métastable et liquide stable. Les trois courbes en tirets sont les isothermes à $T_\infty = 300$ K, à la température spinodale (550 K pour l'eau dans le modèle de van der Waals) et à la température critique. Le point nommé "Saturation 300 K" correspond, dans l'étude décrite dans la suite, à l'état thermodynamique initial choisi pour le fluide.

trois isothermes, dont celle à $300 \text{ K} = 0,46 T_c \equiv T_\infty$ qui sera l'état thermodynamique initial de l'eau liquide dans les simulations présentées plus loin.

L'équation de van der Waals possède l'avantage de rendre compte de possibles changements de phase liquide-vapeur du point de vue macroscopique, c'est à dire sans prise en compte des interfaces. Cependant, notre but est de décrire des états de coexistence entre deux phases à des échelles spatiales très réduites, de l'ordre du nanomètre. Il est donc indispensable de prendre en compte des interactions à courte portée entre les phases en présence.

II.1.2 Interactions aux interfaces

Dans cette partie, nous présentons un modèle permettant de représenter la coexistence liquide-vapeur au sein du fluide, au moyen d'une interface diffuse. Le lien est fait avec

la tension superficielle du fluide. Le même raisonnement est ensuite étendu au cas d'une interface fluide-solide, en relation toujours avec la tension superficielle, mais aussi avec l'angle de contact du fluide sur le métal.

II.1.2.1 Interface liquide-vapeur

L'équation d'état de van der Waals rend compte de la transition de phase entre deux phases homogènes et infinies, donc en l'absence d'interfaces. Dans le cas de nanobulles de vapeur formées autour d'une nanoparticule, nous sommes en présence de phases hétérogènes. Il est donc nécessaire de compléter le modèle de van der Waals par des termes prenant en compte la présence de gradients de densité. Nous introduisons pour cela une densité locale d'énergie libre $f[\rho(\vec{r})]$ qui dépend des valeurs locales de la densité et de la température, notées $\rho(\vec{r})$ et $T(\vec{r})$. Cette densité d'énergie libre doit contenir un terme de volume, ici donné par la densité d'énergie libre de van der Waals f_{VdW} de l'équation (12) et qui va contrôler l'état thermodynamique du fluide loin des interfaces. Mais la densité d'énergie libre doit aussi contenir un terme qui pénalise l'existence de gradients de densité trop importants. Le modèle le plus simple qui satisfait ces deux conditions est celui dit du "gradient carré" [95]:

$$f[\rho(\vec{r})] = f_{VdW}[\rho(\vec{r})] + \frac{w}{2} \left(\vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right)^2 \quad (19)$$

où le coefficient w dépend du potentiel d'interaction interatomique du fluide [95]. Le terme en $\left(\vec{\nabla} \rho \right)^2$ tend à minimiser l'énergie libre pour des gradients faibles, ce qui correspond bien à la situation physique que l'on souhaite décrire. Comme nous allons le voir, les effets de capillarité seront donnés par la compétition entre le terme de volume et le terme quadratique. Précisons d'emblée que nous nous plaçons dans le cas d'une interface diffuse, possédant une extension spatiale donnée. Le modèle employé ici s'apparente en ce sens aux modèles de champ de phase, la densité jouant dans cette comparaison le rôle du paramètre d'ordre.

À partir de la densité d'énergie libre décrite par l'équation (19), il est possible d'évaluer l'extension spatiale de l'interface liquide-vapeur ainsi que la tension superficielle correspondante. Considérons un fluide où deux phases, liquide et vapeur, coexistent à la température $T < T_c$ et sont séparées par une interface plane. On choisit de placer la phase vapeur dans la région $z \rightarrow -\infty$ et la phase liquide dans la région $z \rightarrow +\infty$. Le profil de densité à l'équilibre $\rho(z)$ est donné par la minimisation du grand potentiel:

$$\Omega[\rho(z)] = \int \left(f_{VdW}[\rho(z)] + \frac{w}{2} \left(\vec{\nabla} \rho \right)^2 - \mu_{\text{coex}} \rho(z) \right) dz \quad (20)$$

où μ_{coex} désigne le potentiel chimique commun aux deux phases en volume à coexistence à T . Le calcul de la minimisation du grand potentiel est développé en annexe à la page 194. Nous nous contentons ici de présenter les résultats pour le profil de l'interface,

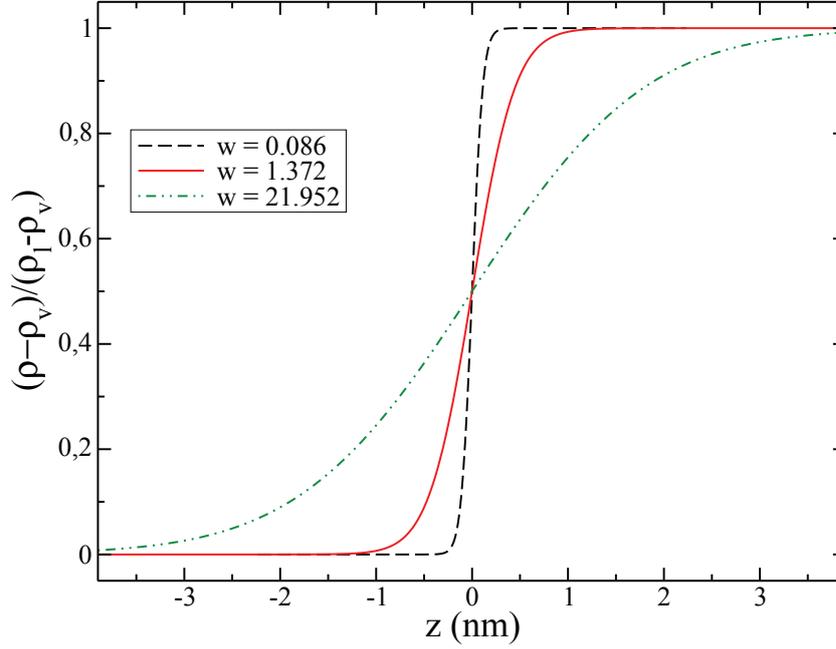


Figure 30: Profil de densité à l'équilibre de part et d'autre d'une interface plane située en $z = 0$ entre une phase vapeur ($z < 0$) et une phase liquide ($z > 0$). Le calcul est effectué pour différentes valeurs du paramètre w , à $T_\infty = 0.46 T_c = 300$ K.

donné par l'équation:

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = \sqrt{\frac{2}{w} (f_{\text{vdW}}(z) - \rho(z) \mu_{\text{coex}} + P_{\text{coex}})} \quad (21)$$

où P_{coex} est la pression commune aux deux phases. On voit d'ores et déjà que la valeur de w fixe la largeur de l'interface entre les deux phases homogènes. Plus w est grand, plus le profil de densité suit une évolution lente et plus l'interface est étendue. On en voit un exemple sur la figure 30 qui représente le profil interfacial à $T_\infty = 0.46 T_c$, pour différentes valeurs de w .

Connaissant à chaque température $T < T_c$ les densités des phases à l'équilibre ρ_{liq} et ρ_{vap} , on peut également calculer la tension superficielle γ , comme détaillé en annexe page 194:

$$\gamma = \sqrt{2w} \int_{\rho_{\text{vap}}}^{\rho_{\text{liq}}} \sqrt{f_{\text{vdW}}(\rho) - \mu_{\text{coex}} \rho + P_{\text{coex}}} d\rho \quad (22)$$

La figure 31 représente la variation de γ en fonction de la température pour différentes valeurs de w . Quelle que soit la valeur de w , une augmentation de température provoque une diminution de γ , ce qui correspond bien aux observations expérimentales.

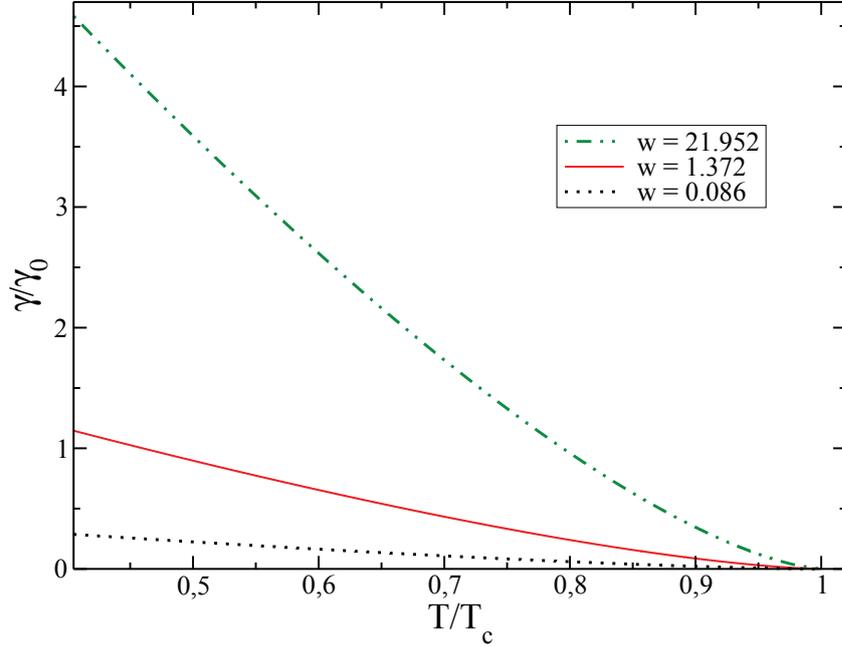


Figure 31: Tension superficielle γ en fonction de la température. Ici la tension superficielle est normalisée par sa valeur $\gamma_0 = 72 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ (soit 0.25 unités numériques) à $T_\infty = 300 \text{ K}$, utilisée dans les simulations.

L'étude analytique de la courbe $\gamma = f(T)$ pour $w = 1$ nous permet d'obtenir une équation directe de calcul de $\gamma(T, w)$ avec un écart relatif moyen $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ inférieur à 2%. On obtient (en notant $\Theta = T/T_c$):

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{w} (0,710 - 2,740 \Theta + 8,415 \Theta^2 - 17,630 \Theta^3 \\ &\quad + 20,912 \Theta^4 - 13,077 \Theta^5 + 3,410 \Theta^6) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \left| \frac{\gamma_{\text{approx}} - \gamma_{\text{theorie}}}{\gamma_{\text{approx}}} \right| \leq 0,019$$

La valeur de w est choisie de sorte à reproduire la tension superficielle de l'eau à 300 K: $\gamma = 72 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Dans les simulations on emploiera la valeur $w = 1,372$.

II.1.2.2 Interface fluide-solide

Supposons à présent que le fluide étudié précédemment est en contact avec une surface solide, le système total étant à l'équilibre thermique. Nous cherchons à caractériser l'interaction entre le solide et le fluide à très courte portée, pour rendre compte notamment des effets de mouillage du fluide sur la surface solide. Dans cette partie, nous donnons les éléments nécessaires pour comprendre les résultats de notre étude.

Le lecteur intéressé par le détail du raisonnement est invité à se reporter aux annexes situées en pages 198 et 203.

L'interaction à courte portée entre le fluide et le solide est décrite par le potentiel ϕ qui peut s'écrire comme une fonction de la densité de fluide en surface ρ_s :

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 \rho_s + \frac{1}{2} \phi_2 \rho_s^2 \quad (24)$$

Dans cette équation:

- ϕ_0 est une référence prise de sorte à avoir des énergies d'interaction toujours positives: $\phi_0 = 2/3|\phi_1| + 2/9|\phi_2|$
- ϕ_1 est le terme dominant. Son signe donne le caractère mouillant ou non-mouillant du fluide.
- ϕ_2 est une correction au caractère général défini par ϕ_1 . Cette contribution quadratique a pour effet d'amplifier le caractère mouillant ou non-mouillant quand ϕ_2 est du même signe que ϕ_1 et de l'atténuer pour ϕ_2 et ϕ_1 de signes opposés.
- le choix de ϕ_1 et ϕ_2 conditionne la valeur de l'angle de contact θ entre le fluide et la surface solide.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas mouillant car il correspond aux situations expérimentales, dans lesquelles les nanoparticules employées sont hydrophiles. En effet, dans un fluide non-mouillant les particules auraient tendance à s'agréger. En pratique, ceci revient à choisir $\phi_1 < 0$.

À partir de l'équation (24) on trouve l'expression donnant le gradient de densité à la surface solide (25) que l'on peut reformuler dans les cas mouillant (26) et non-mouillant (27):

$$w \frac{\partial \rho}{\partial z}(z = z_s) = \phi_1 + \phi_2 \rho_s \quad (25)$$

$$\phi_1 + \phi_2 \rho_s = -w \sqrt{f_{\text{VdW}}(\rho_s) - \rho_s \mu_{\text{coex}} + P_{\text{coex}}} \quad (26)$$

$$\phi_1 + \phi_2 \rho_s = w \sqrt{f_{\text{VdW}}(\rho_s) - \rho_s \mu_{\text{coex}} + P_{\text{coex}}} \quad (27)$$

Dans les simulations on devra résoudre à chaque pas de temps l'équation (26) pour déterminer la densité à la surface de la nanoparticule. Pour éviter des problèmes d'auto-cohérence on prendra dans la suite $\phi_2 = 0$.

Sans détailler les calculs que l'on trouvera en annexe page 203, on représente sur la figure 32 les résultats de l'évaluation de θ en fonction de ϕ_1 . On retrouve sur cette figure les résultats énoncés précédemment puisque pour $\phi_1 < 0$ l'angle de contact est inférieur à 90° , ce qui correspond à un fluide mouillant. On a fait figurer sur cette figure

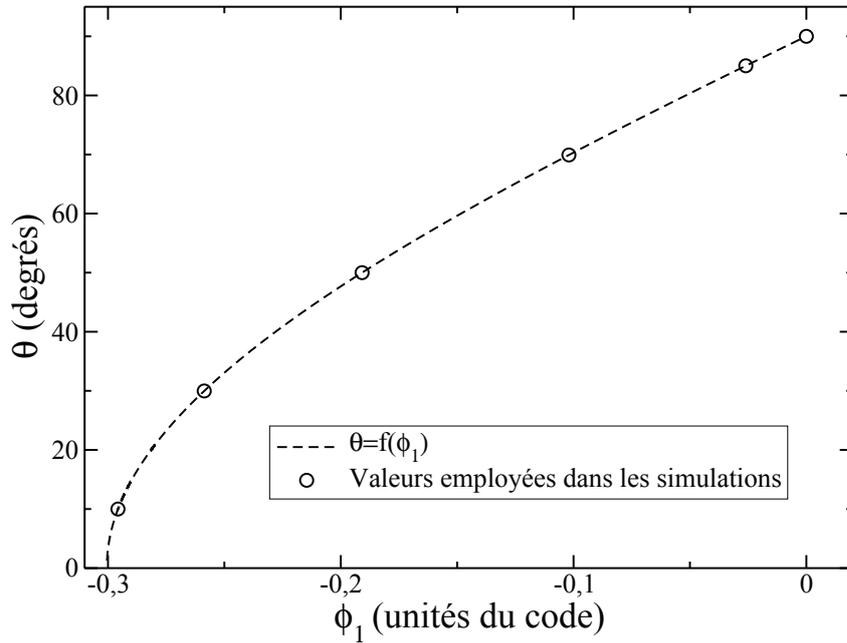


Figure 32: Valeur de l'angle de contact en fonction du paramètre ϕ_1 . Les symboles correspondent aux valeurs particulières étudiées dans les simulations. Les résultats présentés dans cette figure correspondent au cas $\phi_0 = |\phi_1|$ et $\phi_2 = 0$ pour $T = 0.46 T_c$.

les angles de contact qui seront utilisés pour les simulations.

Avec ces considérations sur l'angle de contact, la description du modèle que nous avons employé pour le fluide est complète. Elle tient compte de sa thermodynamique, de possibles transitions de phase, et des effets interfaciaux au contact de la particule et à l'interface liquide-vapeur. Il nous faut à présent considérer la dynamique au sein du fluide.

II.1.3 Dynamique du fluide

La méthode numérique que nous avons employée repose sur une description de milieux continus qui implique la variation locale des paramètres thermodynamiques du fluide. Ce modèle est couplé aux équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, qui donnent un jeu de trois équations que nous résolvons par la méthode des différences finies. Ce jeu d'équations s'écrit:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \\
m\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) &= -\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{D}) - m\rho \vec{\nabla} U_{\text{ext}} \\
m\rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) &= -l \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} + \mathbf{D} : \nabla v
\end{aligned} \tag{28}$$

où:

- ρ , \vec{v} et T sont, respectivement, la densité moléculaire, le champ vectoriel de vitesse et le champ scalaire de température au sein du fluide.
- m est la masse d'une molécule de fluide.
- \mathbf{D} et \mathbf{P} sont les tenseurs de contraintes dissipatives et de pression respectivement.
- U_{ext} décrit un potentiel d'interaction avec un champ extérieur, d'origine électrique, magnétique ou de pesanteur par exemple. Dans notre cas, compte tenu des échelles de longueur submicroniques étudiées, on prendra $U_{\text{ext}} = 0$.
- c_v et λ sont la capacité thermique massique et la conductivité thermique du fluide.
- $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho$ est le coefficient de Clapeyron, correspondant à la chaleur latente de dilatation.
- $\vec{J}_{th} = \lambda \vec{\nabla} T$ est le flux de chaleur transporté par conduction.
- Le symbole ":" représente un produit dyadique. Le terme $\mathbf{D} : \nabla v$ correspond à l'échauffement du fluide par action de la viscosité, dont le détail de l'expression est donné en annexe page 211.

Les termes de droite de l'équation d'évolution de la température représentent la puissance des forces conservatives et la chaleur dissipée au sein du fluide. Cette équation est déduite de la conservation de l'énergie selon le raisonnement détaillé en annexe page 207:

$$\rho_m \left(\frac{\partial e}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} e \right) = \frac{\delta w}{\delta t} + \frac{\delta Q}{\delta t} \tag{29}$$

où e correspond à la densité d'énergie totale du système $e = e_{\text{cin}} + u$, somme d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie interne. Sa variation est reliée dans cette équation à la puissance des forces conservatives $\frac{\delta w}{\delta t}$ et à la chaleur dissipée par unité de temps $\frac{\delta Q}{\delta t}$.

Le tenseur de contraintes dissipative \mathbf{D} rend compte des effets visqueux lors de l'écoulement. Il s'écrit:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta} = \eta \left(\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha - \frac{2}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \delta_{\alpha\beta} \right) + \mu \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \delta_{\alpha\beta} \tag{30}$$

Son expression en coordonnées sphériques et cylindriques est donnée en annexe aux pages 209 et 212 respectivement. Nous supposons que les viscosités de cisaillement η et de bulk μ dans le système d'équation (30) sont liées par: $\mu \simeq 5\eta/3$ [96], relation valide pour un liquide de sphères dures. Les paramètres thermophysiques et de transport de l'eau liquide à 300 K et à pression atmosphérique sont recensés dans le tableau 3, ainsi que la tension superficielle liquide-vapeur de l'eau γ .

Densité kg/m ³	c_v kJ/kg/K	λ W/m/K	η Pa.s	l K	γ J/m ²
997,10	4,13	0,606	$8,98 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^8$	$72,0 \cdot 10^{-3}$
$2,22 \cdot 10^{-2}$	1,44	0,019	$9,9 \cdot 10^{-6}$	6881	

Tableau 3: Paramètres thermophysiques de l'eau liquide (ligne supérieure) et vapeur (ligne inférieure) à 300 K.

La densité ρ dans le système d'équation (28) est un champ pouvant subir de large variations spatiales, qui induisent une variation des paramètres thermophysiques. Pour en tenir compte et dans un souci de simplicité, notre choix s'est porté sur une relation linéaire de ces paramètres avec la densité. Ainsi, pour la viscosité de cisaillement, nous prenons:

$$\eta(r) = \eta_{\text{vap}} + \frac{\rho(r) - \rho_{\text{vap}}}{\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}} (\eta_{\text{liq}} - \eta_{\text{vap}}) \quad (31)$$

où les indices "vap" et "liq" font référence aux valeurs à la densité de saturation à 300 K, pour le liquide et la vapeur respectivement. Ces valeurs figurent dans le tableau 3 à 300 K.

Le tenseur des pressions \mathbf{P} peut être relié à la fonctionnelle de la densité $\mathcal{F}[\rho(r)]$ par:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{P} = \rho \vec{\nabla} \left(\frac{\delta \mathcal{F}[\rho(r)]}{\delta \rho} \right) \quad (32)$$

Le détail du calcul menant à cette expression est donné en annexe à la page 214. Ce tenseur se décompose donc, comme décrit en annexe page 215, en un terme de volume et un terme qui prend en compte les effets interfaciaux. Il s'écrit:

$$\mathbf{P}_{\alpha,\beta} = \left[P_{\text{vdW}} - w\rho\Delta\rho + \frac{w}{2}(\vec{\nabla}\rho)^2 \right] \delta_{\alpha\beta} + w\partial_\alpha\rho\partial_\beta\rho \quad (33)$$

où P_{vdW} est la pression dérivée de l'équation d'état de van der Waals (19) qui décrit l'état thermodynamique local du fluide. Dans une phase homogène, donc loin des interfaces, le tenseur de pression est diagonal: $\mathbf{P} = P_{\text{vdW}}\mathbf{I}$, \mathbf{I} étant la matrice unité. À l'inverse, près des interfaces, la pression est anisotrope. Cette anisotropie est reliée à la tension superficielle. Ainsi, si l'on considère une interface plane portée par les axes (x ,

y) en coordonnées cartésiennes, on peut écrire

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_{zz} - P_{xx}) dz \quad (34)$$

où l'on a fait intervenir la composante normale P_{zz} et la composante tangentielle $P_{xx} = P_{yy}$ du tenseur de pression. Les équations (34) et (22) sont analogues, comme on peut le voir en remplaçant dans la seconde le terme dans l'intégrale par l'expression du gradient donnée par l'équation (21).

Le coefficient de Clapeyron s'écrit:

$$l = T \left(\frac{\partial P_{\text{vdw}}}{\partial T} \right)_{\rho} \quad (35)$$

C'est le seul paramètre thermophysique pour lequel, en plus de la dépendance linéaire en densité, nous avons tenu compte d'une dépendance en température. En effet, l subit d'importantes variations avec la température. Pour cela, nous avons considéré la relation suivante entre l , la densité ρ et la température T :

$$l(\rho, T) = l_{\text{vap}}(T) + \frac{\rho(r) - \rho_{\text{vap}}}{\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}} (l_{\text{liq}}(T) - l_{\text{vap}}(T)) \quad (36)$$

Dans l'équation (36), $l_{\text{liq}}(T)$ et $l_{\text{vap}}(T)$ sont les valeurs de référence du coefficient de Clapeyron à une température T donnée, au sein du liquide et de la vapeur de densités respectives ρ_{liq} et ρ_{vap} . La variation de $l_{\text{liq}}(T)$ et $l_{\text{vap}}(T)$ avec la température est représentée sur la figure 33. On y voit notamment la très forte diminution du coefficient de Clapeyron lors de la transition du liquide vers la vapeur et ce quelle que soit la température, mais également que dans chacune des phases l prend des valeurs variant du simple au triple avec la température.

Pour obtenir les valeurs de $l_{\text{liq}}(T)$ et $l_{\text{vap}}(T)$ données ici, nous avons tracé les deux courbes $P(\rho_{\text{liq}}) = f(T)$ et $P(\rho_{\text{vap}}) = f(T)$ à partir des valeurs fournies par le NIST [97]. Soulignons que ces deux courbes sont obtenues en ne faisant varier que la température, les deux densités considérées étant les densités de saturation à 300 K du liquide et de la vapeur. Nous avons ensuite interpolé chacune de ces courbes par une fonction polynomiale, que nous avons ensuite dérivée.

L'échauffement du fluide menant à la production éventuelle d'une nanobulle de vapeur est dû aux flux thermiques provenant de la nanoparticule, elle-même chauffée par le pulse laser. Dans la partie suivante, nous complétons notre modèle par la description de la nanoparticule et des couplages entre cette dernière et le fluide.

II.2 Prise en compte de la nanoparticule

Pour que le modèle soit représentatif des effets étudiés, il nous faut rendre compte de l'échauffement de la nanoparticule et de l'interaction de cette dernière avec le fluide,

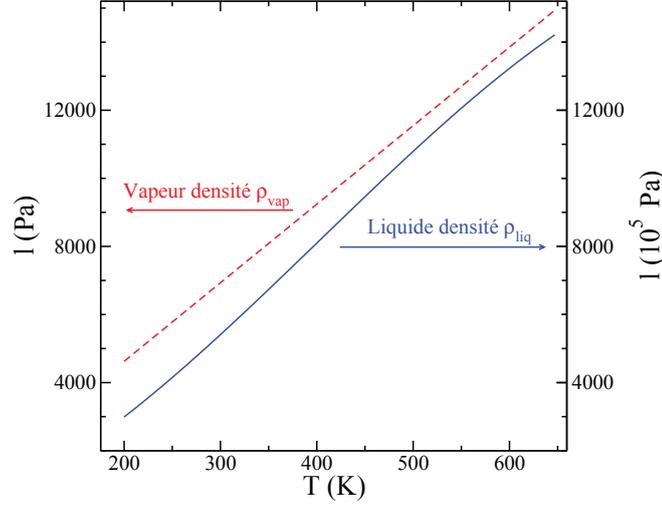


Figure 33: Évolution du coefficient de Clapeyron avec la température dans un liquide de densité ρ_{liq} (en bleu) et dans une vapeur de densité ρ_{vap} (en rouge), densités à saturation à la température T .

décrits dans les paragraphes suivants. Nous aborderons en premier lieu l'interaction entre la particule et le fluide à son contact direct, puis nous détaillerons plus en détail le cas spécifique du flux thermique d'origine balistique qui peut intervenir lorsque la particule est entourée de vapeur.

II.2.1 Éléments généraux

Donnons dans un premier temps les équations décrivant les conditions aux limites entre la particule et le fluide:

$$|\vec{\nabla}\rho|_{r=R_{\text{np}}} = \frac{\phi_1}{w} \quad (37)$$

$$|\vec{\nabla}T|_{r=R_{\text{np}}} = -\frac{G}{\lambda}(T_{\text{np}} - T_s) \quad (38)$$

$$\vec{v}(r = R_{\text{np}}) = \vec{0} \quad (39)$$

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}\right)_{r=R_{\text{np}}} \cdot \vec{n} = 0 \quad (40)$$

La première de ces équations quantifie la force d'interaction entre le fluide et le solide à travers le paramètre ϕ_1 évoqué plus haut (voir l'équation (26) et l'annexe page 198). L'équation (38) traduit le couplage thermique entre la particule et le fluide, à l'aide de la conductance d'interface G . L'équation (39) provient d'une hypothèse de non-glissement à la surface de la particule. Enfin l'équation (40) rend compte de la continuité de la

composante normale de la pression à l'interface solide-fluide, \vec{n} étant un vecteur normal à la surface de la particule, orienté vers le fluide.

L'équilibre mécanique à l'interface solide-fluide nous impose la continuité de la pression au passage de cette interface décrite par l'équation (40). En pratique, cela nous permet d'avoir une condition sur le gradient de laplacien de ρ au passage de l'interface et d'en déduire la valeur du laplacien de la densité $\Delta\rho$ à la surface de la particule. Le calcul est détaillé en annexe à la page 216. Notons que la divergence de la pression est liée aux gradients de densité et de température. On obtient à l'interface solide-liquide:

$$\vec{\nabla}(\Delta\rho) = \frac{1}{w} \left[\frac{\partial^2 f_{VdW}}{\partial\rho^2} \vec{\nabla}\rho + \left(\frac{\partial^2 f_{VdW}}{\partial\rho \partial T} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial f_{VdW}}{\partial T} \right) \vec{\nabla}T \right] \quad (41)$$

La température au sein de la nanoparticule est supposée uniforme, en raison de la conductivité thermique très élevée du métal. Dans le cas de l'or par exemple, la conductivité λ_{or} est plusieurs centaines de fois plus grande que celle de l'eau: $\lambda_{\text{or}} = 310$ W/mK alors que $\lambda_{\text{eau}} = 0,61$ W/mK. Cette hypothèse d'uniformité de la température a également été confirmée par des simulations numériques [98]. Dans cet article les auteurs observent une température uniforme des particules quand elles sont soumises à un pulse quasi-instantané. L'évolution temporelle de la température de la particule peut alors être décrite par:

$$V_{\text{np}} C_{\text{np}} \frac{dT_{\text{np}}}{dt} = F \sigma_{\text{np}} \frac{\Pi(t/t_p)}{t_p} - S_{\text{np}} \Phi \quad (42)$$

où S_{np} et V_{np} sont la surface et le volume de la particule respectivement et $C_{\text{np}}=2500$ kJ/m³K est la capacité thermique volumique de l'or. Le paramètre Φ est le flux surfacique d'énergie de la particule vers le fluide environnant, dont l'expression sera détaillée plus bas.

La quantité d'énergie reçue par la particule lors de l'interaction avec un pulse de fluence F dépend fortement de son rayon à travers la section efficace d'absorption σ_{np} . Dans le cadre de cette étude nous nous concentrons sur l'excitation des particules à la fréquence de résonance plasmon de la nanoparticule. Les valeurs de σ_{np} que nous utilisons sont données pour l'or dans [1] et nous les avons interpolées par l'équation (5). La fonction porte $\Pi(t/t_p)$ vaut 1 quand $0 < t < t_p$ et 0 sinon et prend en compte la durée finie t_p du chauffage de la particule. Nous présenterons des résultats obtenus avec des pulses de durée variable. Lorsque nous considérons des pulses ultra-courts (fs), le temps effectif t_p est pris égal au temps caractéristique du couplage électron-phonon dans le métal, à savoir 7 ps pour l'or [55]. En effet, il s'agit du temps nécessaire pour que le chauffage effectif de la matrice métallique ait lieu.

Revenons à présent sur l'énergie cédée par la particule au milieu environnant et représentée par le terme Φ dans l'équation (42).

II.2.2 Flux thermique entre la particule et le fluide

Selon l'état du fluide au contact de la nanoparticule, le flux Φ peut prendre deux formes, représentées sur la figure 34:

$$\Phi = \Phi_c + \Phi_b \quad (43)$$

$$\Phi_c = G(T_{np} - T_s) \quad (44)$$

$$\Phi_b = \alpha \rho_s \sqrt{\frac{2k_B^3}{m}} (T_{np}^{3/2} - T_b^{3/2}) \quad (45)$$

où Φ_c est un flux purement conductif, c'est à dire que le transfert thermique a lieu à la surface de la nanoparticule, et Φ_b est un flux balistique entre la particule et l'interface liquide-vapeur, qui n'existe qu'en présence d'une bulle de vapeur. Le comportement général du flux total Φ prend alors deux formes:

- Si l'eau au contact de la particule est sous forme liquide, le transfert thermique entre le solide et le liquide est purement conductif, soit $\Phi = \Phi_c$.
- Si l'eau est sous forme vapeur au contact de la nanoparticule, la conductance d'interface G subit une forte décroissance due au mauvais contact thermique entre le solide et la vapeur environnante. Alors $\Phi = \Phi_c + \Phi_b \simeq \Phi_b$ car en pratique $\Phi_c \ll \Phi_b$.

II.2.2.1 Flux thermique d'origine conductive

Le flux conductif est proportionnel à l'écart ΔT_s entre la température de la particule et celle du fluide à sa surface T_s , le coefficient de proportionnalité étant la conductance thermique d'interface G [72, 74, 99, 119, 73]. Suivant les travaux de [76, 82] évoqués en introduction, on choisit pour la conductance d'interface l'expression $G = G_0(\rho_s) \cdot (1 + \cos(\theta))$ [76, 82], où θ est l'angle de contact et $G_0(\rho_s)$ est une valeur de référence (à 300 K) dépendant de l'état du fluide en surface de la particule, donc de la densité du fluide en surface ρ_s . Pour tenir compte de la forte diminution de la conductance d'interface lors de la vaporisation [83], notre choix s'est porté sur l'expression:

$$G_0(\rho_s) = \frac{1}{2} \left[(G_{liq} - G_{vap}) \tanh \left(\frac{\rho_s - \rho_c}{\Delta \rho} \right) + (G_{liq} + G_{vap}) \right] \quad (46)$$

où $\Delta \rho = 0,025$ est un coefficient qui module la transition de G_{liq} à G_{vap} lors de la vaporisation. Sa valeur est choisie de sorte à obtenir une chute brutale de la conductance.

Dans l'équation (46), G_{liq} et G_{vap} sont les valeurs de référence de la conductance thermique à 300 K pour des interfaces or-eau et or-vapeur respectivement. Dans le cas or-eau, nous avons repris la valeur de conductance donnée par [76], à savoir $G_{liq} = 85$ MW/m²K. La valeur de la conductance thermique d'interface or-vapeur G_{vap} est plus difficile à évaluer. Pour effectuer cette estimation qui n'apparaît pas a priori dans

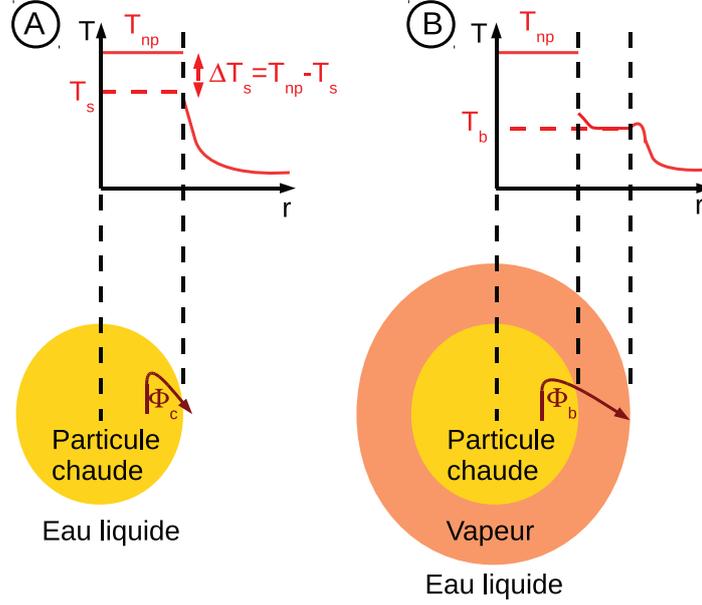


Figure 34: Schéma représentatif des deux types de flux thermiques entre la particule et le fluide et des profils de température résultants. A: particule entourée de liquide. Le flux est purement conductif et proportionnel à l'écart de température $\Delta T_s = T_{np} - T_s$. L'échange thermique a lieu au contact solide-fluide. B: particule entourée de vapeur. Le flux est à forte dominante balistique. L'échange thermique a lieu entre la particule et l'interface liquide-vapeur de températures respectives T_{np} et T_b . Il engendre une hausse de température dans le liquide entourant la bulle.

la littérature, nous avons effectué un parallèle avec la conductance d'une couche de Knudsen à une interface solide-vapeur. Ceci nous donne:

$$G_{vap} = \frac{3}{2} \rho_v \sqrt{\frac{2k_B^3}{m}} T_\infty \quad (47)$$

Le calcul donne $G_{vap} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ MW/m}^2\text{K}$. On trouvera en annexe à la page 217 le détail de ce calcul, ainsi qu'une comparaison de l'expression (47) avec une évaluation par dynamique moléculaire [83].

Connaissant le flux thermique s'échappant de la particule, il est possible d'assurer la conservation de l'énergie en injectant ce flux dans l'équation d'évolution de la température du fluide en surface de la particule:

$$\lambda(\rho_s) \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R_{np}} = -\Phi_c \quad (48)$$

où $\lambda(\rho_s)$ est la conductivité du fluide à la surface de la particule, que nous avons choisie

dépendante de sa densité (voir équation (31)) . On peut développer l'expression (48) pour obtenir:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=R_{np}} = -\frac{G(\rho_s)}{\lambda(\rho_s)} \Delta T_s = -\frac{\Delta T_s}{l_K} \quad (49)$$

où nous utilisons la notation $\Delta T_s = T_{np} - T_s$ pour le saut de température en surface de la nanoparticule.

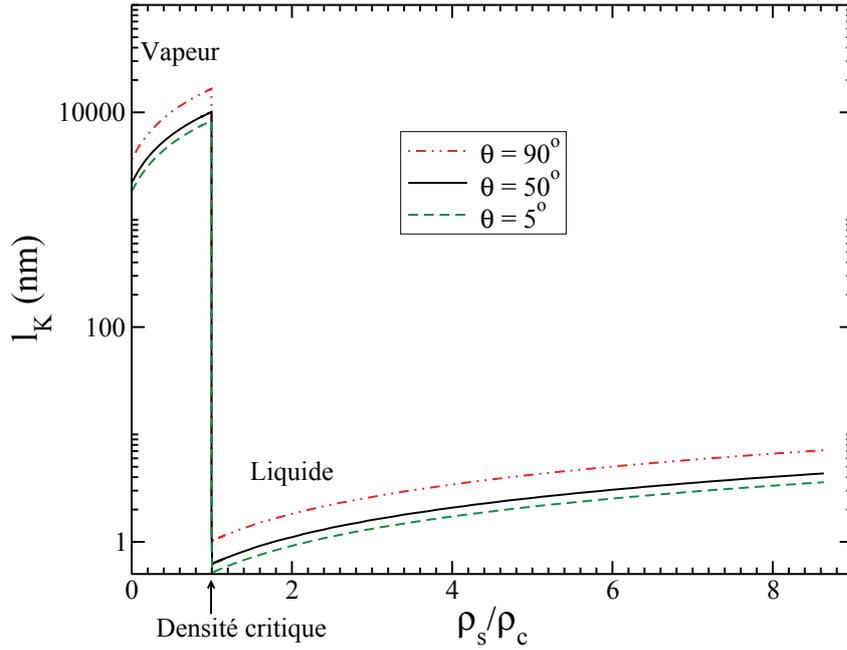


Figure 35: Évaluation de la longueur de Kapitza l_K en fonction de la densité du fluide en surface de la nanoparticule pour différents angles de contact.

L'équation (49) fait apparaître la longueur de Kapitza l_K qui dépend de la densité de surface ρ_s et de l'angle de contact θ à travers la conductance d'interface. Nous pouvons évaluer cette longueur dans le cas de l'eau pour différentes valeurs de ces paramètres, comme représenté sur la figure 35. On peut voir sur cette figure l'influence du mouillage qui tend à intensifier le flux thermique lorsque l'angle de contact est faible. On y constate également qu'aux faibles densités, la longueur de Kapitza augmente très fortement. Cette observation confirme qu'une fois la vaporisation effectuée, le flux thermique au contact de la nanoparticule et du fluide n'est plus efficace, la distance à considérer pour que le gradient de température dans le fluide produise le même saut de température dépassant la centaine de microns. La bulle agit donc comme un isolant thermique entre la nanoparticule et le fluide. Les légères augmentations qui apparaissent pour $\rho < \rho_c$ d'une part et pour $\rho > \rho_c$ d'autre part sont un effet des évolutions choisies pour $G(\rho_s)$ et $\lambda(\rho_s)$, mais ne changent pas fondamentalement les résultats des simulations, l'élément

majeur à prendre en compte étant la brusque variation de l_K lors de la vaporisation.

Si le fluide au contact de la particule subit une vaporisation, une autre voie est ouverte pour le transfert thermique. Il s'agit d'un échange énergétique d'origine balistique, que nous présentons dans la partie suivante.

II.2.2.2 Flux thermique d'origine balistique

Compte tenu des échelles spatiales que nous considérons, il est nécessaire de prendre en compte des phénomènes balistiques qui ne sont pas décrits par les modèles de milieu continu, lorsque le fluide est dans un état fortement dilué. En effet, les premières simulations réalisées avec des nanoparticules de 10 nm ont montré qu'il est possible de former des bulles dont le rayon peut atteindre 2 à 3 fois le rayon de la particule. Sur ces échelles de longueur, comme nous allons le montrer, nous devons prendre en compte des effets de transport d'énergie balistiques. Pour avoir un meilleur aperçu des échelles de longueur auxquelles ces effets doivent être pris en compte, intéressons-nous au nombre de Knudsen $\mathcal{Kn} = lpm/L$ où lpm est le libre parcours moyen des particules, en l'occurrence des molécules d'eau dans la phase vapeur et L est une longueur caractéristique du système. On peut écrire:

$$lpm = (\rho S_{\text{diff}})^{-1} \quad (50)$$

où S_{diff} est la section efficace de diffusion des molécules dans la phase diluée de densité ρ . On considère pour le calcul de la section efficace de diffusion que les molécules se comportent comme des sphères dures de rayon $r_{\text{H}_2\text{O}}$, comme détaillé en annexe page 218. La figure 36 montre le libre parcours moyen calculé pour les valeurs de la densité ρ à coexistence dans le liquide et la vapeur, en fonction de la température. Comme on le voit sur cette figure, le libre parcours moyen dans le liquide est très faible mais peut prendre des valeurs très élevées dans la vapeur. Il faut souligner que les courbes données sur la figure 36 donnent un encadrement pour le libre parcours moyen. Comme nous le verrons à partir des résultats de simulation, la densité dans la vapeur n'atteint pas la valeur à coexistence, les bulles de vapeur restant dans un état métastable. On prendra comme valeur de référence pour le libre parcours moyen $lpm=100$ nm [120]. Pour des bulles de moins de 100 nm d'épaisseur, le nombre de Knudsen \mathcal{Kn} est supérieur à l'unité et la vapeur se comporte comme un gaz de Knudsen. Dans ces conditions il est pertinent de prendre en compte le flux balistique.

Décrivons à présent le principe de la contribution balistique au flux thermique. Nous nous appuyerons pour cela sur la figure 37 qui présente un schéma explicatif de la dynamique mise en jeu.

Comme nous l'avons donné plus haut (voir équation (45)), le flux thermique d'origine balistique peut s'écrire:

$$\Phi_b = \alpha \rho_s \sqrt{\frac{2k_B^3}{m}} (T_{\text{np}}^{3/2} - T_b^{3/2}) \quad (51)$$

Dans cette équation, on trouve l'interaction directe entre la particule à la température T_{np} et l'interface liquide-vapeur repérée par la position de Gibbs, à la température T_b .

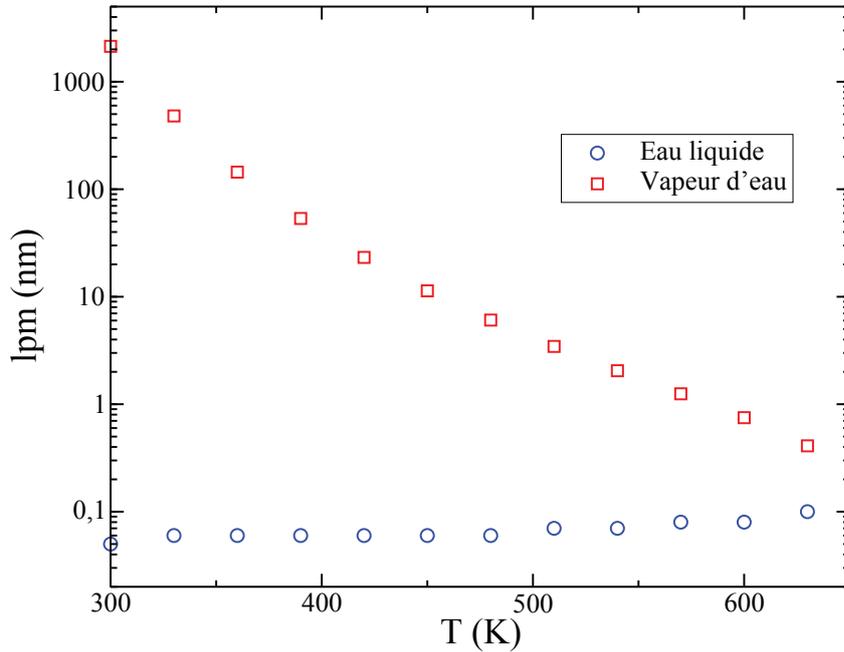


Figure 36: Libre parcours moyen calculé à partir de l'équation (50) avec les densités à saturation dans l'eau liquide et dans la vapeur en fonction de la température. Les valeurs de densité utilisées pour calculer le libre parcours moyen sont tirées de [97].

Définir la position de l'interface liquide-vapeur par la surface de Gibbs, qui correspond à la surface de densité moyenne, trouve ici une justification pertinente puisque c'est bien le passage d'une zone de faible densité à une zone de plus forte densité qui importe dans l'étude du flux balistique. Le coefficient α est un coefficient d'accommodation dont l'influence sera discutée parmi les résultats. Nous le fixons dans un premier temps à 0,1 [100, 83]. Ce coefficient tient compte de la probabilité pour les molécules de vapeur d'être thermalisées par la nanoparticule d'une part et de la probabilité d'évaporation à l'interface liquide-vapeur d'autre part. La forme choisie dans l'équation (45) permet de décrire simplement le flux Φ_b . Elle est inspirée par la théorie du transport énergétique dans une couche de Knudsen [100]. Développons à présent l'origine physique de cette expression.

Si la nanoparticule est entourée d'une couche de fluide de faible densité, il est possible que des molécules de fluide traversent cette couche sans être impactée par aucun obstacle. Le premier élément que ces molécules rencontrent dans leur course est alors soit la nanoparticule, soit la zone liquide, selon la direction de leur mouvement. N'ayant participé à aucune forme d'interaction avec leurs semblables, ces molécules de fluide transportent l'énergie qu'elles avaient lors de leur dernière thermalisation et qui correspond à la température de leur lieu d'origine. Ainsi des molécules s'échappant par

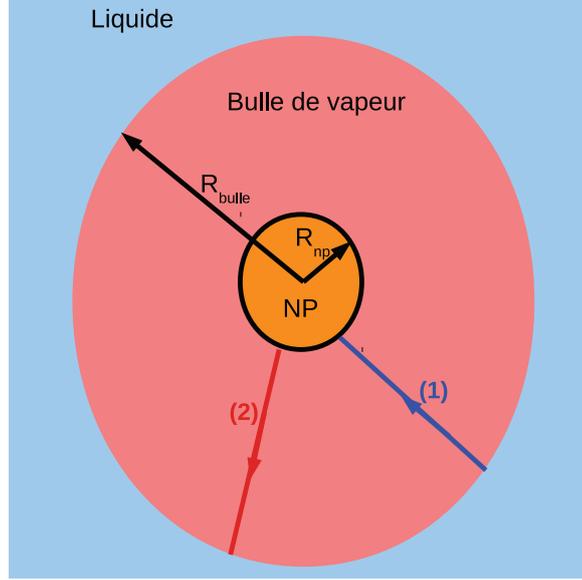


Figure 37: Schéma du flux balistique de molécules de vapeur dans une nanobulle. (1) des molécules thermalisées par le liquide entrent en collision avec la nanoparticule. (2) des molécules thermalisées par la nanoparticule sont renvoyées vers l'interface liquide-vapeur.

évaporation de la zone liquide et traversant la couche de vapeur arrivent à la nanoparticule avec une énergie E_f et une vitesse v_f tandis que des molécules évoluant en direction inverse parviennent à la zone liquide avec une énergie $E_c \geq E_f$ et une vitesse $v_c \geq v_f$.

Détaillons à présent l'expression des vitesses et énergies évoquées ci-dessus, avec l'indice désignant les molécules chaudes et froides ($i = c, f$ respectivement):

$$\begin{aligned} v_i &= \sqrt{\frac{2E_i}{m}} \\ E_i &= k_B T_i \end{aligned} \quad (52)$$

Le flux thermique d'origine balistique Φ_b s'écrit alors:

$$\Phi_b = \alpha \rho_s (v_c E_c - v_f E_f) \quad (53)$$

soit

$$\phi_b = \alpha \rho_s \sqrt{\frac{2}{m}} \left((k_B T_{np})^{\frac{3}{2}} - (k_B T_b)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (54)$$

où T_b est la température à l'interface liquid-vapeur, et α est un coefficient de proportionnalité qui prend en compte la probabilité pour une molécule de s'évaporer à l'interface

liquide-vapeur.

Nous avons évalué ci-dessus le flux thermique s'échappant de la particule chaude par des phénomènes balistiques. Implémenter l'augmentation de température du fluide due à ce flux thermique pose quelques difficultés numériques. La méthode employée pour lever ces difficultés est détaillée en annexe à la page 219.

Dans la prochaine partie, nous proposons d'analyser les équations d'évolution dans le fluide sous leur forme adimensionnée, pour donner quelques observations sur les écoulements considérés, préliminaires aux simulations.

II.3 Étude dimensionnelle

II.3.1 Équations adimensionnées

Nous nous proposons à présent d'exprimer les équations de conservation (28) en les modifiant de façon à faire apparaître les nombres adimensionnés représentant les phénomènes physiques mis en jeu. Cela permettra d'en faire une estimation et de souligner ceux qui sont prédominants dans la croissance et l'effondrement des nanobulles.

Pour un paramètre X , on peut écrire $X = X^* \cdot X_0$, où X_0 est une valeur de référence de ce paramètre et X^* est ce même paramètre adimensionné. Du point de vue dimensionnel, on peut écrire les tenseurs de contraintes visqueuses et de pression sous la forme:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &\sim \eta \frac{v_0}{R_0} \frac{\partial v^*}{\partial r^*} \\ \mathbf{P} &\sim P_0 P_{VdW} + w \frac{\rho_0^2}{R_0^2} \left(\frac{\partial \rho^*}{\partial r^*} \right)^2 \end{aligned} \quad (55)$$

où R_0 et v_0 sont une longueur et une vitesse de référence.

Notons que les équations (55) font apparaître la pression thermodynamique de référence P_0 et le paramètre w , que nous exprimerons avec:

$$\begin{aligned} P_0 &\sim c_{son}^2 m \rho_0 \\ w &\sim \frac{\gamma^2}{m \rho_0^3 c_{son}^2} \end{aligned} \quad (56)$$

où $c_{son} = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial P_{VdW}}{\partial \rho}}$ est la vitesse du son dans le fluide.

À partir des équations (55) et (56), on peut exprimer l'équation de conservation de la quantité de mouvement:

$$\begin{aligned} \rho^* \left(\frac{\partial v^*}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right) \frac{m\rho_0 v_0^2}{R_0} = & - \frac{m\rho_0 c_{son}^2}{R_0} \frac{\partial P_{VdW}^*}{\partial r^*} \\ & - \frac{\gamma^2}{m\rho_0^3 c_{son}^2} \frac{\rho_0^2}{R_0^3} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(\frac{\partial \rho^*}{\partial r^*} \right)^2 \\ & + \eta \frac{v_0}{R_0^2} \frac{\partial^2 v^*}{\partial r^{*2}} \end{aligned} \quad (57)$$

On obtient après simplification de cette expression:

$$\rho^* \left(\frac{\partial v^*}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right) = - \frac{1}{Ma} \frac{\partial P_{VdW}^*}{\partial r^*} - \left(\frac{Ma}{CaRe} \right)^2 \frac{\partial}{\partial r^*} \left(\frac{\partial \rho^*}{\partial r^*} \right)^2 + \frac{1}{Re} \frac{\partial^2 v^*}{\partial r^{*2}} \quad (58)$$

où l'on a fait apparaître le nombre de Reynolds Re , le nombre capillaire Ca et le nombre de Mach Ma , dont nous détaillerons plus loin la signification.

En procédant de la même façon avec l'équation d'évolution de la température on obtient:

$$\rho^* \left(\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) = - \frac{l}{m\rho_0 c_v T_0} \frac{\partial v^*}{\partial r^*} + \frac{\lambda}{m\rho_0 c_v v_0 R_0} \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{\eta v_0}{m\rho_0 c_v T_0 R_0} \left(\frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right)^2 \quad (59)$$

Ici la référence en température T_0 la plus pertinente correspond à l'échauffement subi par le fluide et non à une température absolue. On considèrera que $T_0 = T_{ech} - T_\infty$, où T_{ech} est la température à laquelle le fluide est porté.

On peut montrer, comme détaillé en annexe page 221 que l'enthalpie de vaporisation peut s'écrire:

$$h_{lv} = \int_{\rho_{vap}}^{\rho_{liq}} \frac{l}{\rho^2} d\rho \quad (60)$$

on en déduit l'ordre de grandeur de la chaleur latente de dilatation $l \sim h_{lv}\rho_0$, la référence pour l et h_{lv} étant prise à la température T_∞ . Ceci nous donne pour l'équation d'évolution de la température:

$$\rho^* \left(\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) = - \frac{h_{lv}}{m c_v T_0} \frac{\partial v^*}{\partial r^*} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{Re \frac{m c_v T_0}{m v_0^2}} \left(\frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right)^2 \quad (61)$$

Donnons la signification des différents nombres adimensionnés qui ressortent des équations (58) et (61):

- Le nombre de Reynolds $Re = \rho_0 v_0 R_0 / \eta$ compare les effets inertiels aux effets visqueux.
- Le nombre capillaire $Ca = v_0 \eta / \gamma$ quantifie l'importance des effets visqueux par rapport à la tension superficielle.

- Le nombre de Mach $Ma = v_0/c_{\text{son}}$ compare une vitesse caractéristique à la vitesse du son. Dans notre cas particulier, il donne les vitesses relatives des molécules de fluide et de l'onde de pression.
- Le nombre de Prandtl $Pr = \eta c_v/\lambda$ est le rapport des diffusivités de quantité de mouvement et thermique.
- Le nombre de Péclet $Pe = Re Pr$ compare le transfert par convection au transfert par conduction.
- $h_v/mc_v T_0$ compare la chaleur latente de vaporisation à l'énergie nécessaire pour échauffer le fluide de T_0 . Il s'apparente au nombre de Jakob à ceci près que ce dernier caractérise les effets d'une surchauffe ΔT par rapport à la température d'ébullition du fluide.
- $mc_v T_0/mv_0^2$ compare l'énergie d'échauffement du fluide à son énergie cinétique.

L'évolution de ces nombres avec la température est donnée sur les figures 98-a et 98-b en annexe à la page 223.

On réécrit les deux équations adimensionnées (58) et (61) de la façon suivante:

$$\begin{aligned}\rho^* \left(\frac{\partial v^*}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right) &= -\mathcal{V}_{press} \frac{\partial P_{VdW}^*}{\partial r^*} - \mathcal{V}_{cap} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(\frac{\partial \rho^*}{\partial r^*} \right)^2 + \mathcal{V}_{visc} \frac{\partial^2 v^*}{\partial r^{*2}} \\ \rho^* \left(\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) &= -\mathcal{T}_{compress} \frac{\partial v^*}{\partial r^*} + \mathcal{T}_{diff} \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \mathcal{T}_{visc} \left(\frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right)^2\end{aligned}\quad (62)$$

Le tableau 4 donne la valeur des différents paramètres adimensionnés mis en avant dans les équations (62), dans le liquide et la vapeur à 300 K.

Nombre adimensionné	Eau liquide	Vapeur d'eau
Reynolds $\mathcal{R}e$	0,10	1,19 10^{-2}
capillaire $\mathcal{C}a$	0,50	0,50
Mach $\mathcal{M}a$	0,03	8,44
Peclet $\mathcal{P}e$	0,566	1,14 10^{-2}
Prandtl $\mathcal{P}r$	5,78	0,77
\mathcal{V}_{press}	35,77	0,12
\mathcal{V}_{cap}	0,326	8,21 10^{-5}
\mathcal{V}_{visc}	10,21	53,64
$\mathcal{T}_{compress}$	1,70	4,87
\mathcal{T}_{diff}	1,77	70,01
\mathcal{T}_{visc}	1,25 10^{-2}	1398,21

Tableau 4: Valeur des nombres adimensionnés dans l'eau liquide et dans la vapeur à 300 K.

La comparaison des valeurs présentées dans le tableau 4 permet de déterminer les effets dominants dans l'écoulement. Dans le liquide comme dans la vapeur, le fluide est mis en mouvement par l'effet de la pression thermodynamique pondérée par \mathcal{V}_{press} . La quantité de mouvement est en contrepartie absorbée par la viscosité dans le fluide (terme \mathcal{V}_{visc}). Dans la vapeur l'effet de la pression est cependant largement surpassé par celui de la viscosité. Dans les deux cas le terme capillaire est peu effectif (\mathcal{V}_{cap} faible). Il faut cependant garder à l'esprit que les valeurs données dans le tableau 4 sont calculées pour un fluide en volume. Comme nous le verrons, la tension superficielle joue un rôle essentiel dès lors que la dynamique d'une interface liquide-vapeur est considérée.

Concernant l'évolution de l'énergie du fluide ou sa température, on note deux comportements différents selon l'état thermodynamique considéré. Dans l'eau liquide, la relaxation d'un échauffement peut s'effectuer selon deux mécanismes, par diffusion ou par dilatation du fluide, ce dernier processus pouvant mener à la vaporisation. Dans la vapeur, les phénomènes visqueux deviennent prépondérants.

II.3.2 Dimensionnement

Dans cette section seront discutés les problèmes de dimensionnement. En effet, les simulations font appel à un système d'unités qui leur est propre. Les paramètres utiles à la modélisation des phénomènes physiques décrits sont exprimés dans ces unités. Si nous voulons rendre compte de ces phénomènes, il est indispensable de mettre en place une correspondance entre les unités de la simulation et celles de la réalité, correspondance qui permettra de déterminer les échelles de temps, d'énergie et de longueur caractéristiques de notre modèle.

Dans un premier temps, nous détaillerons la façon dont peut être établi le système d'unités de la simulation, puis nous donnerons la valeur des paramètres du fluide permettant de représenter la réalité des phénomènes physiques.

Nous devons déterminer les grandeurs physiques qui vont fixer le jeu d'unités du code, qui comprend la longueur, le temps, la masse et la température. La première intuition laisse à penser qu'une grandeur caractéristique est la vitesse du son, les observations expérimentales faisant mention de l'onde de pression émise lors de la vaporisation du fluide. Cependant, à partir des premières simulations effectuées, nous avons pu constater que les vitesses caractéristiques du fluide sont bien inférieures à la vitesse du son. Notre choix s'est alors porté sur la vitesse capillaire dans le fluide $v_{cap} = 2\gamma/\eta$. Nous fixons la température de référence à T_c , k_B étant pris égal à 1, ce qui nous donne une échelle d'énergie.

Enfin, afin que l'équation d'état de van der Waals soit au mieux adaptée au fluide que nous étudions, nous utilisons comme quatrième paramètre de dimensionnement la densité massique ρ_m^1 . Nous pouvons alors écrire un jeu d'équation reliant les paramètres physiques X^{phys} et les paramètres de simulation X^{sim} à travers les facteurs de dimensionnement $[X]$.

On obtient un jeu de quatre équations:

$$\begin{aligned}\rho_m^{phys} &= \rho_m^{sim} \cdot \frac{[m]}{[L]^3} \\ (k_B T_c)^{phys} &= (k_B T_c)^{sim} \cdot \frac{[m][L]^2}{[t]^2} \\ v_{cap}^{phys} &= v_{cap}^{sim} \cdot \frac{[L]}{[t]} \\ T_c^{phys} &= T_c^{sim} \cdot [T]\end{aligned}\tag{63}$$

où $[L]$, $[m]$, $[t]$ et $[T]$ représentent respectivement les dimensions de la longueur, de la masse, du temps et de la température. Résoudre les équations (63) permet de donner les

¹Le dimensionnement étant effectué à partir de la densité massique à saturation à 300 K et de la température critique, on observe un décalage dans l'échelle des pressions et des densités entre le diagramme de phase réel de l'eau et celui donné par l'équation de van der Waals. Ceci modifie légèrement les valeurs numériques, sans changer les résultats qualitativement.

dimensions caractéristiques du système. On trouvera un récapitulatif des choix effectués pour établir ces dimensions dans le tableau 5 et les résultats du dimensionnement dans le tableau 12 en annexe page 225.

Paramètre	Valeur simulation X^{sim}	Valeur réelle X^{phys}
température critique du fluide	8/27	647,3 K
Densité massique ¹	2,879	997,1 kg/m ³
Vitesse capillaire ²	0,025	40,09 m/s
Constante de Boltzmann k_B	1	$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

Tableau 5: Paramètres choisis pour la correspondance simulation/réalité.

II.4 Méthode de résolution

Une fois le modèle établi et les valeurs numériques pertinentes déterminées, il reste à surmonter d'éventuelles difficultés inhérentes à l'utilisation de méthodes numériques. Ces complexités peuvent provenir du système étudié. Il en est ainsi par exemple de l'onde de pression générée par la vaporisation, qui implique de choisir des conditions aux limites particulières. Il peut s'agir également de problèmes de stabilité liés à la manière de calculer les grandeurs physiques dans le code. La dernière partie de ce chapitre présente quelques propriétés de notre code auxquelles nous avons dû recourir pour surmonter ces difficultés numériques.

II.4.1 implémentation des équations de conservation

Nous considérons que le système étudié, la nanoparticule et l'éventuelle bulle de vapeur générée autour d'elle, sont parfaitement sphériques. Ceci permet de ne considérer que la composante radiale des différents champs scalaires et vectoriels. Les équations de conservation (28) sont résolues par implémentation du temps, le pas de temps étant de 0,2 fs. Entre chaque nouvelle itération, les gradients de densité, de température et de pression à l'interface solide-fluide sont calculés afin d'être cohérents à la fois avec les conditions de mouillage et avec le flux thermique s'échappant de la particule. De même, la vitesse du fluide en surface de la particule est implémentée de sorte à tenir compte de la condition de non-glissement.

Le système est subdivisé en une grille dont l'élément de base est de longueur 0,07 nm. Les différentes dérivées spatiales sont calculées en chaque nœud de cette grille à l'aide de différences finies, à partir des valeurs prises par le champ sur les 6 nœuds les

¹Densité de l'eau liquide à saturation à 300 K

²Calculée à partir de la viscosité de l'eau à saturation et de la tension superficielle, à 300 K.

plus proches de celui où est calculé la dérivée (voir annexe page 226). Ceci permet d'assurer une meilleure stabilité du code. L'évolution de la vitesse est calculée sur une grille décalée d'une demi-longueur de maille. De cette manière, les flux traversant la surface positionnée en un nœud de la grille sont directement reliés à la divergence de la vitesse entre les deux points à une demi-longueur de maille de la surface considérée.

II.4.2 Conditions aux limites

La définition de conditions aux limites appropriées est un élément essentiel dans la conception d'un code numérique, des effets dus aux bords de la boîte de simulation pouvant modifier artificiellement les résultats des simulations. En particulier, les observations expérimentales sur la vaporisation explosive ont montré qu'elle s'accompagne de l'émission d'une onde de pression qui permet la relaxation de l'excès de pression à la surface de la nanoparticule. Comme nous le verrons, nous observons également ce phénomène avec notre modèle. Cette onde de pression s'écoule vers l'environnement extérieur et nous devons nous assurer que les bords du système ne la reflètent pas vers la nanoparticule.

Afin de ne pas ajouter artificiellement d'effets dus aux bords de la boîte de simulation, nous pouvons employer deux méthodes. La première consiste à prendre une boîte de simulation très grande, de sorte que l'onde de pression n'ait pas le temps de parcourir la distance entre la particule et les bords puis de revenir vers la bulle. Cette méthode est valable pour des pulses courts, qui donnent comme nous le verrons des bulles de durées de vie de l'ordre de la nanoseconde. Elle ne l'est plus cependant dès lors que la nanobulle atteint des durées d'existence plus grandes d'un ordre de grandeur, comme c'est le cas avec des pulses nanoseconde. La seconde méthode permettant de s'affranchir des effets de bords consiste à ajouter une région absorbante aux frontières de la boîte de simulation.

II.4.2.1 Conditions aux limites ouvertes ou périodiques

Le code tel que nous l'avons construit permet de prendre en compte deux types de conditions aux limites, périodiques (PBC, periodic boundary conditions) ou ouvertes (OBC, open boundary conditions), représentés schématiquement en annexe page 228. Dans le premier cas, on considère que le système est entouré de systèmes identiques subissant les mêmes transformations, ce qui permet de prendre en compte des effets collectifs et annule les flux aux bords de la boîte de simulation. Cette condition n'est cependant pas adaptée à l'étude d'une particule unique. Elle ne l'est pas non plus à la symétrie sphérique, puisqu'elle revient à supposer que la particule étudiée est entourée d'une coquille de particules identiques qui lui sont équidistantes, comme visible sur la figure 100 en page 229. Pour cette raison, nous nous sommes tournés vers des conditions aux limites ouvertes avec lesquelles on peut simuler un environnement de longueur infinie, maintenu aux conditions thermodynamiques initiales.

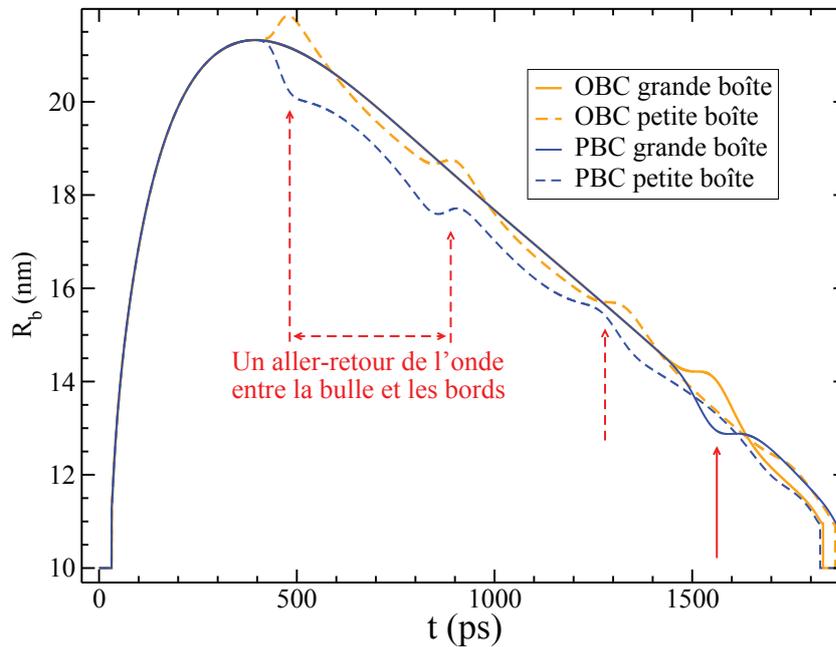


Figure 38: Évolution temporelle du rayon R_b d'une nanobulle autour d'une nanoparticule de rayon 10 nm, obtenue avec différentes conditions aux limites et deux tailles de boîte différentes (390 nm et 1300 nm). Les flèches en tiret et celle en traits pleins indiquent l'effet des ondes de pression respectivement pour la petite et la grande boîte.

La figure 38 présente le résultat de simulations menées avec deux tailles de boîte différentes et des conditions aux limites ouvertes ou périodiques. On y voit nettement l'effet des conditions aux limites:

- PBC: l'onde de pression émise lors de la vaporisation est reflétée par les bords de la boîte et revient vers la nanobulle, entraînant une diminution de son rayon, voire son effondrement.
- OBC: derrière l'onde de pression se développe une onde de dépression qui est reflétée dans le système. Cette onde de dépression oscillante favorise la croissance de la bulle et entraîne une augmentation de son rayon.

Sur la figure 38, à $t \simeq 500$ ps (repéré par la première flèche rouge), la première onde de dépression atteint la bulle après avoir effectué un aller-retour dans la boîte de simulation de taille réduite. Elle mène à une première expansion brutale de la bulle, suivie d'oscillations du rayon à mesure que l'onde est réfléchiée par la bulle et les bords. Pour une boîte plus grande, l'onde de pression ou de dépression (respectivement pour les conditions périodiques et ouvertes) met plus de temps pour effectuer l'aller-retour bulle-bords. Cela se traduit par une variation brutale du rayon à une durée plus grande

($t \simeq 1600$ ps repéré par la flèche rouge en traits pleins). Pour confirmer que les variations du rayon sont bien un effet des ondes de pression et dépression, on peut aisément faire une estimation du temps nécessaire à une onde pour effectuer l’aller retour nanobulle-bords à la vitesse du son (1500 m/s). Une estimation rapide donne 520 ps et 1700 ps pour une boîte de 390 nm et 1300 nm respectivement. Notons également que dans le cas d’une petite boîte, les conditions ouvertes affectent moins l’évolution naturelle du système que les conditions périodiques. Pour cette raison, nous utiliserons de préférence ces conditions.

L’un des moyens d’éviter des effets dus aux bords est donc de prendre une boîte suffisamment grande. Ceci présente deux inconvénients. Le premier est la nécessité de connaître a priori la taille maximale de la bulle et leur durée d’existence ou, en l’absence de ces informations, de prendre une boîte de taille largement surestimée. Le second inconvénient est relatif au temps de calcul qui augmente proportionnellement à la largeur du système. Pour remédier à ces difficultés, notre choix s’est porté sur l’implémentation d’une région absorbante sur les bords de la boîte.

II.4.2.2 Absorption de l’onde de pression: les couches parfaitement accordées

Le principe de cette région absorbante est inspiré des couches parfaitement accordées (PML, Perfectly Match Layers) utilisées dans les méthodes d’éléments finis. Il consiste à atténuer le gradient de tous les champs dans la région absorbante, repérée par $r > r_{PML}$, de sorte que les bords ne génèrent pas d’ondes réfléchies vers le système qui perturberaient la dynamique dans la boîte de simulation. Par exemple, en considérant le champ de densité ρ , nous utilisons l’expression:

$$|\vec{\nabla}\rho(r)| = \frac{1}{1 + \epsilon(r)} \frac{\partial\rho}{\partial r} \quad (64)$$

où $\epsilon(r)$ est une fonction linéaire croissante avec le rayon si $r > r_{PML}$ et $\epsilon(r) = 0$ sinon. Pour que les gradients soient absorbés progressivement à mesure qu’ils pénètrent la zone absorbante, nous avons choisi une évolution linéaire du coefficient $\epsilon(r)$, à savoir:

$$\epsilon(r) = \alpha_{PML}(r - r_{PML}) \quad (65)$$

où r_{PML} est choisi de sorte que la longueur de la région absorbante soit 65 nm. Le choix du coefficient α_{PML} est de grande importance. Une valeur trop faible de ce coefficient ne permet pas à la région absorbante de jouer son rôle. À l’inverse, une valeur trop élevée tend à bloquer l’onde de pression dans la région absorbante. L’excès de pression ainsi créé ne peut pas relaxer et se comporte comme un mur solide qui renvoie les ondes vers le système. La figure 39 présente les résultats de simulation avec différentes valeurs de α_{PML} et des conditions aux limites ouvertes. Le cas d’un grand système est présenté comme témoin. On voit sur cette figure qu’une valeur trop grande

de α_{PML} (ici 5,0), abaisse le rayon maximum de la bulle, comme le feraient des conditions périodiques, ce qui témoigne d'une onde de pression reflétée vers la nanobulle. La valeur $\alpha_{PML} = 0,1$ permet de reproduire les résultats obtenus avec un grand système, mais avec une taille de boîte réduite.

Retenons que les résultats présentés dans la suite correspondent à des conditions aux limites ouvertes auxquelles est associé une région absorbante avec $\alpha_{PML} = 0,1$.

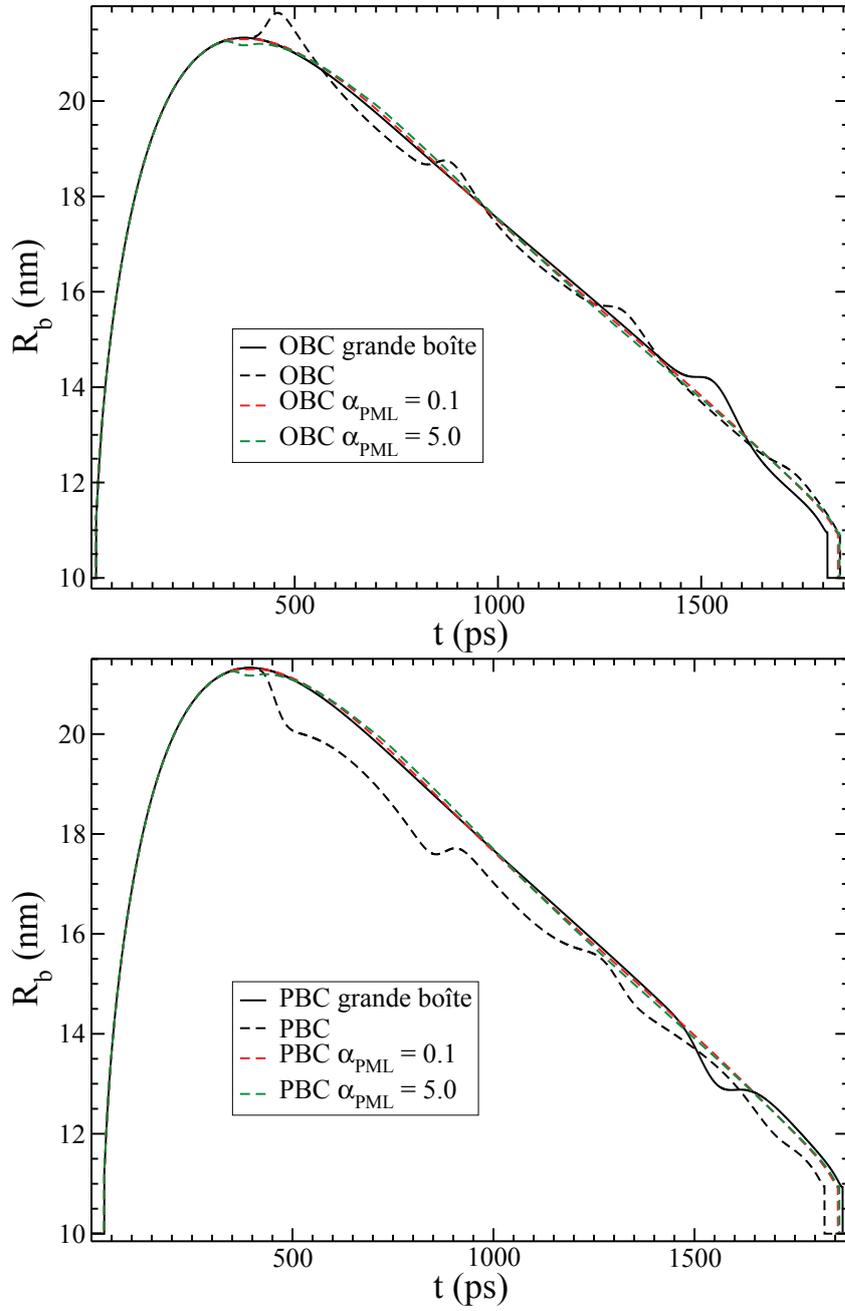


Figure 39: Évolution temporelle du rayon R_b d'une nanobulle autour d'une nanoparticule de rayon 10 nm, obtenue pour une taille de boîte de 390 nm par défaut et différentes conditions aux limites: ouvertes pour la figure du haut et périodiques pour celle du bas. Sur ces deux figures, le cas d'une boîte de 1300 nm est représenté en traits pleins pour servir de témoin.

Chapitre III

Étude des nanobulles

Le modèle exposé dans la partie précédente nous permet l'étude des nanobulles de vapeur dans l'eau. Les questions auxquelles nous souhaitons apporter des réponses dans le cadre de cette étude sont principalement celles posées par les observations expérimentales et les applications envisagées.

Dans une première section, nous donnerons les résultats généraux obtenus avec les simulations. En particulier, nous détaillerons les transformations thermodynamiques subies par le fluide. À partir de ces premières observations, nous procéderons à l'analyse de la dynamique des bulles.

Dans un second temps, nous nous intéresserons plus particulièrement à la génération des nanobulles. Nous verrons comment on peut interpréter le seuil d'apparition des bulles, à savoir l'énergie minimum du laser permettant la vaporisation du fluide. Les résultats numériques seront en outre comparés aux observations expérimentales disponibles. L'influence des paramètres de génération des bulles sera également évoquée. Par la suite, une analyse plus détaillée des bilans énergétiques sera proposée.

Enfin, la dernière section de ce chapitre sera consacrée au flux balistique entre la nanoparticule et l'interface liquide-vapeur, lorsqu'une bulle de vapeur est formée. Nous présenterons d'abord l'effet de ce flux thermique sur la taille maximum des bulles, puis nous discuterons la pertinence de la forme choisie pour modéliser ce flux, en rapport avec les mesures expérimentales.

III.1 La dynamique des nanobulles

On se propose dans cette section de donner des résultats généraux du modèle présenté dans le chapitre précédent, en ce sens qu'ils ne dépendent pas des paramètres choisis pour effectuer les simulations, en particulier la durée du pulse laser, la taille de la nanoparticule, ou l'angle de contact. Si ces paramètres ont une influence sur les résultats quantitatifs, ils ne modifient pas le comportement général décrit dans cette section. Nous évoquerons d'abord la thermodynamique au sein du fluide, puis nous analyserons la dynamique des nanobulles sur la base des informations fournies par la thermodynamique.

III.1.1 Comportement général

Notons tout d'abord que la génération de nanobulles est un processus à seuil, à savoir qu'il existe une fluence minimum, que nous noterons F_{seuil} et dépendante du rayon de la particule, permettant la vaporisation du fluide. Cette caractéristique, observée dans les expériences, se retrouve dans la présente étude théorique. La partie III.2 sera dédiée à l'étude de ce seuil de vaporisation, mais nous y ferons référence régulièrement dans l'étude de la dynamique qui fait l'objet de cette partie.

Les simulations nous donnent accès aux profils de densité, température, pression, et vitesse au sein du fluide, ainsi qu'à la température de la nanoparticule au cours du temps. Ainsi la figure 40 présente deux profils de densité et température, lorsqu'une nanobulle est générée et lorsqu'elle atteint son rayon maximum. On y voit, comme nous allons le décrire plus en détail dans cette partie, que la température dans la bulle décroît durant son expansion en raison de la dilatation de la vapeur. Comme le montre la figure 40, elle atteint une valeur proche et légèrement supérieure à T_∞ lorsque le rayon de la bulle est maximum. Simultanément, la pression de la vapeur diminue substantiellement. C'est le détail de cette évolution, durant la croissance dont la figure 40 présente les instants extrêmes et durant l'effondrement, qui fait l'objet de cette partie.

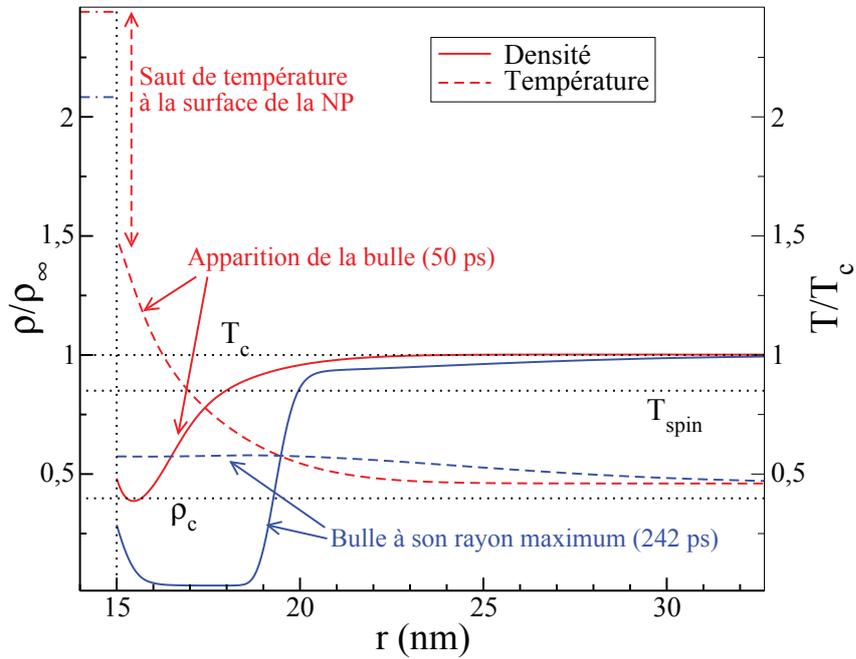


Figure 40: Profils de température et de densité dans le fluide entourant une nanoparticule quand une nanobulle se forme (en rouge) et quand elle atteint son rayon maximum (en bleu). La particule considérée ici est de rayon $R_{np} = 15$ nm et la fluence du laser est $F = 101.25$ J/m². Les droites en pointillés fins indiquent la position des températures critique T_c et spinodale T_{spin} et de la densité critique ρ_c . La flèche rouge sur la gauche souligne le saut de température à la surface de la nanoparticule.

À partir du profil de densité, il est possible de détecter la présence éventuelle d'une bulle au sein du fluide et, le cas échéant, de suivre l'évolution de son rayon au cours du temps. Le rayon d'une bulle est défini comme la position à laquelle la densité prend une valeur moyenne. Ainsi sur la figure 40, les densités minimale et maximale sont $0,03 \rho_\infty$ et ρ_∞ respectivement lorsque le rayon est maximal (courbe bleue en trait plein). La

position à laquelle la densité moyenne $0,52 \rho_\infty$ est franchie donne le rayon maximum $R_{b,\max} = 19,4 \text{ nm}$.

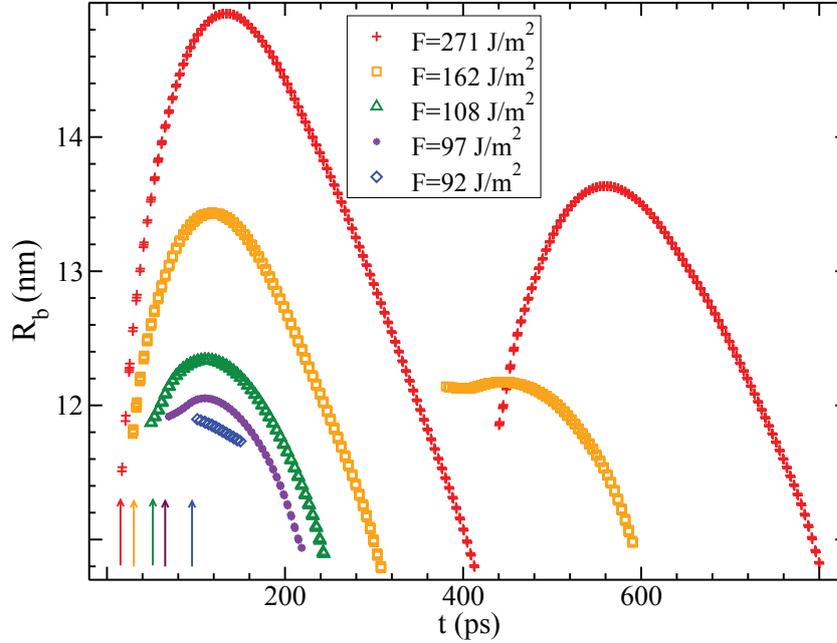


Figure 41: Évolution temporelle du rayon R_b d'une nanobulle autour d'une particule de rayon 10 nm , pour différentes valeurs de la fluence du laser, la fluence la plus importante donnant les plus larges bulles. Une seconde bulle peut être observée après l'effondrement de la première pour les pulses les plus puissants. Les flèches indiquent le temps d'apparition des bulles.

La figure 41 donne un exemple de suivi du rayon pour des bulles formées autour de nanoparticules de rayon 10 nm avec différentes valeurs de la fluence laser. Rappelons que la génération de nanobulles est un processus à seuil, une fluence laser F_{seuil} étant nécessaire pour que la vaporisation se produise. Pour des valeurs de la fluence très légèrement supérieures au seuil d'apparition ($F = 92 \text{ J/m}^2$ sur la figure 41), on n'observe pas une bulle qui croît et s'effondre, mais plutôt une couche de vapeur transitoire. Augmenter la fluence du laser mène à des bulles de rayon et de durée de vie de plus en plus importants. Si la fluence est suffisamment importante, une seconde bulle peut être produite lorsque la première s'est effondrée ($F \geq 162 \text{ J/m}^2$ sur la figure 41). Notons également que l'évolution temporelle du rayon présente une très forte asymétrie, sur laquelle nous reviendrons à la fin de cette section (voir pour cela la figure 54). Dans tout ce qui suit, sauf indication contraire, on ne considère que le cas de pulses femtosecondes.

III.1.1.1 Évolution de la densité

Notre premier objectif est de caractériser la dynamique présentée sur la figure 41. Pour cela il nous faut décrire le comportement du fluide avant la vaporisation puis au sein de la bulle. On peut pour commencer suivre l'évolution de la densité au cours du temps, à la surface de la nanoparticule et dans le fluide, comme représenté sur la figure 42. Sur cette figure, on choisit de suivre l'évolution temporelle du minimum de densité ρ_{\min} dans le fluide, le critère retenu dans le modèle pour déterminer si une bulle est présente dans le système ou non étant $\rho_{\min} < \rho_c$. Les conditions initiales considérées sont identiques pour les figures 41 et 42.

Sur cette dernière, on observe qu'à l'apparition d'une bulle, la densité en surface de la particule chute brutalement. Cette chute brutale montre que le critère choisi pour caractériser la formation d'une bulle, à savoir le franchissement de la densité critique ρ_c , est peu sensible et peut être considéré comme valide. Elle résulte en une diminution très importante du flux thermique d'origine conductive ϕ_c de la particule vers le fluide. En moins de 10 ps, le canal énergétique bascule de conductif à balistique, comme décrit par les équations (42). Par la suite, en fonction de la fluence laser et par conséquent de l'énergie stockée dans la nanoparticule avant la génération de la bulle, ρ_s et ρ_{\min} peuvent atteindre une valeur faible qui reste constante durant la croissance et l'effondrement de la bulle. La figure 42 montre que la densité minimale dans le fluide est plus basse pour les fluences les plus élevées, ce qui a une influence sur l'état thermodynamique et l'évolution de la bulle, comme nous le verrons dans la partie III.1.2.1.

Cette même figure fait également apparaître l'influence de la mouillabilité du fluide sur la nanoparticule, qui se traduit par un gradient de densité à l'interface fluide-solide et résulte en une densité de surface plus élevée que la densité dans le fluide environnant la particule ($\rho_s \geq \rho_{\min}$). L'angle de contact considéré ici correspond à une hydrophilicité moyenne ($\theta = 50^\circ$). Pour des valeurs plus faibles de θ , on observe des densités en surface plus élevées, tandis que des angles de contact plus grands mènent à une diminution de cette densité, la valeur extrême de 90° donnant un profil de densité plat à l'interface fluide-solide. Au-delà de cette valeur, le fluide deviendrait hydrophobe, configuration que nous n'avons pas étudiée car expérimentalement elle conduirait à une agrégation des nanoparticules.

Pour les valeurs les plus élevées de la fluence ($F \geq 162 \text{ J/m}^2$), un équilibre transitoire de la densité s'établit au sein de la vapeur durant la croissance puis l'effondrement, ce qui n'est pas le cas pour des valeurs plus faibles de la fluence. Cette observation peut être mise en comparaison avec l'évolution temporelle des rayons présentée sur la figure 41. On remarque ainsi qu'aux fluences légèrement supérieures au seuil de génération, les nanobulles ne présentent pas deux étapes d'évolution, croissance et effondrement, nettement marquées. D'après l'étude de la densité, ces fluences ne mènent pas à une nanobulle de vapeur à proprement parler, mais plutôt à une couche de fluide instable et transitoire, de densité inférieure à la densité critique mais qui ne permet pas d'atteindre un équilibre liquide-vapeur. À l'inverse, les fluences bien supérieures au seuil de génération permettent d'obtenir plusieurs bulles successives. Quand la première bulle s'effondre,

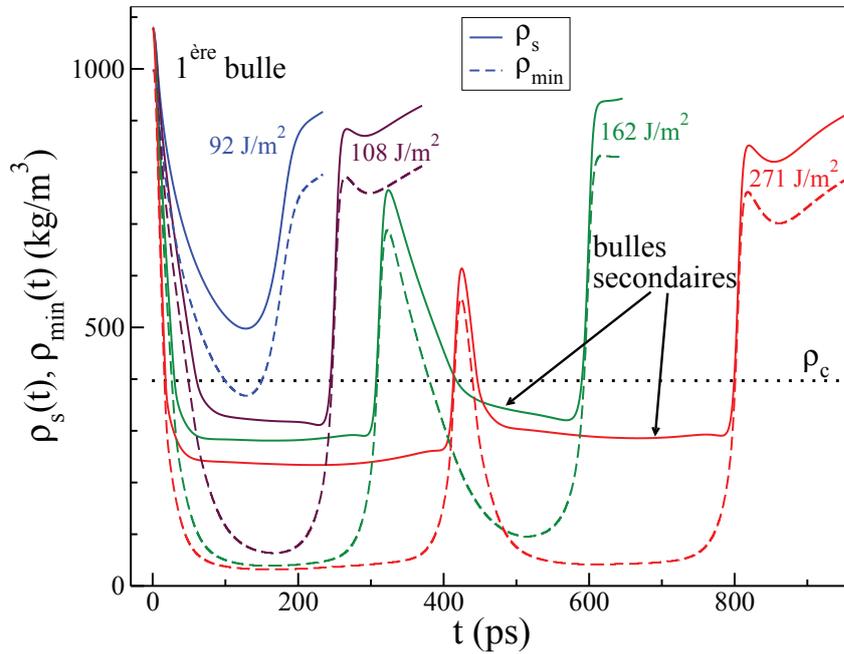


Figure 42: Densité dans le fluide à la surface de la nanoparticule (ρ_s , lignes pleines) et au minimum de densité (ρ_{\min} , tirets), en fonction du temps, pour différentes valeurs de la fluence laser. Ici la particule considérée est de rayon 10 nm. La droite en pointillés fins indique la densité critique. Les densités minimales atteintes au sein de la vapeur restent ici toujours supérieures à la densité de saturation ($\rho_v = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ à 300 K).

la particule est encore assez chaude pour provoquer une seconde vaporisation. Lorsque la densité de surface redevient supérieure à la densité critique, le flux thermique conductif redevient efficace. Associé à la forte compression du fluide due à l'effondrement de la bulle (dont nous parlerons plus loin et visible sur la figure 55), le flux thermique provoque le chauffage du fluide et une seconde vaporisation. Celle-ci est suffisamment rapide pour que la densité de surface ρ_s entre l'effondrement de la première bulle et la génération de la seconde n'atteigne pas la densité de saturation du liquide.

III.1.1.2 Évolution de la température

Considérons à présent l'évolution de la température de la nanoparticule et du fluide dans son environnement proche, représentée sur les figures 43 et 44. Nous avons choisi de sonder la température dans le fluide à 1 nm et 2 nm de la surface métallique, ces distances permettant de s'affranchir des effets de surface dus à la mouillabilité du fluide. Les figures 43 et 44 montrent que la particule est très rapidement chauffée par le pulse laser, tandis que la température du fluide en surface suit une évolution beaucoup plus

lente. Ceci est dû à la résistance d'interface, qui retarde le transfert thermique vers le fluide et induit un saut de température à la surface de la nanoparticule. Sur la figure 43-a cet écart de température est mis en évidence par une flèche en tirets.

La figure 43-a correspond à une fluence excédant légèrement le seuil de vaporisation. Dans ce cas seule une couche mince de vapeur de durée d'existence très réduite est observée. Ceci signifie que le minimum de densité ρ_{\min} dans le fluide descend localement sous la densité critique. On a alors durant un temps très faible, de l'ordre de 50 ps, $\rho_{\min} \leq \rho_c$ (voir figure 42). Cependant, en raison du mouillage la densité en surface de la nanoparticule reste supérieure à celle du fluide dans son environnement proche, soit $\rho_s \geq \rho_{\min}$. Comme la densité critique n'excède que très faiblement la densité minimum, la densité en surface reste quant à elle dans la zone liquide, ce qui peut s'écrire $\rho_s \geq \rho_c \geq \rho_{\min}$. La conductance d'interface ne connaît alors pas de diminution brutale et le transfert thermique conductif persiste. La température de la particule décroît dans ce cas uniquement sous l'effet du transfert thermique conductif et suit une évolution exponentielle:

$$\begin{aligned} T_{\text{np}} - T_{\infty} &= \Delta T_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_K}\right) \\ \tau_K &= \frac{R_{\text{np}} C_{\text{np}}}{3G} \end{aligned} \quad (66)$$

où ΔT_0 est l'élévation initiale de température, qui dépend de la fluence du laser. Pour une particule d'or de rayon 10 nm comme celle considérée pour les figures 43 et 44, le temps caractéristique associée à la conductance de Kapitza vaut $\tau_K = 60$ ps.

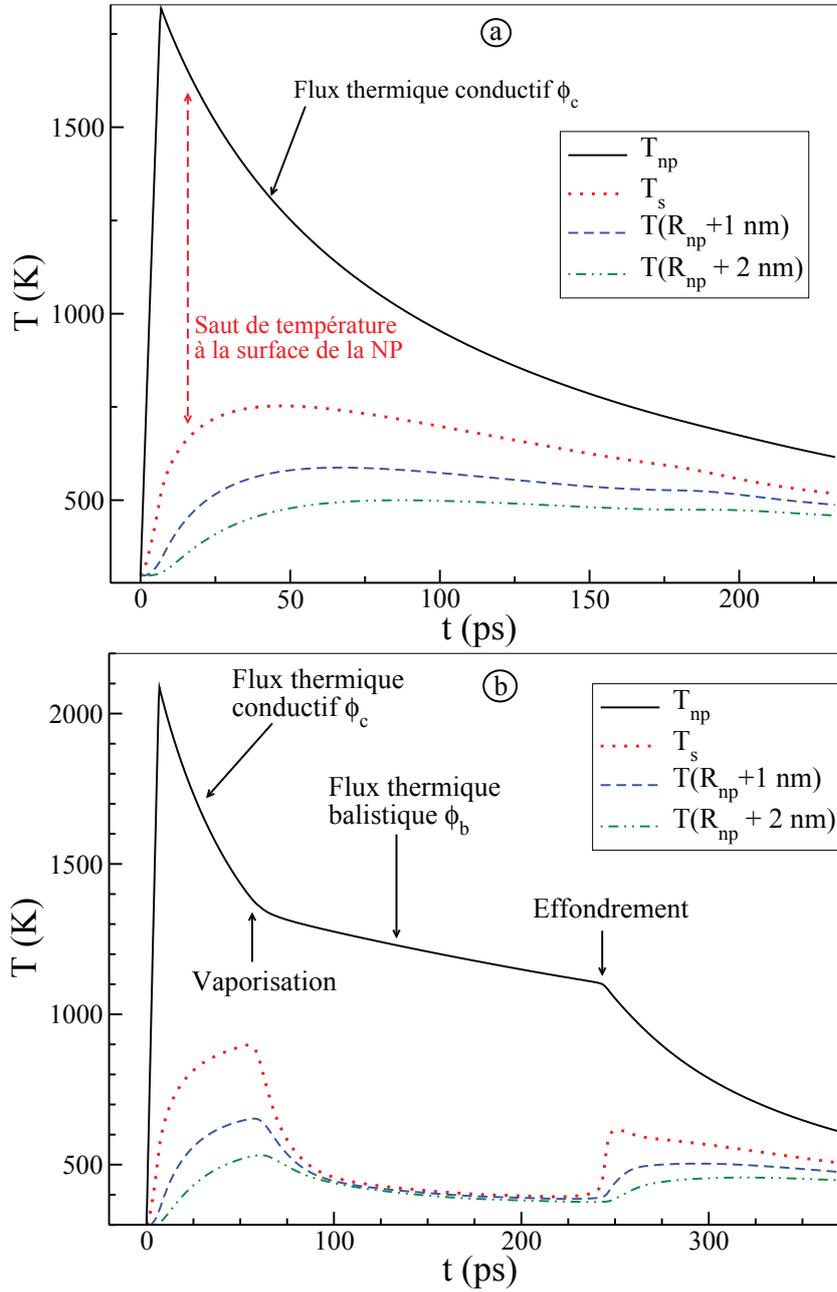


Figure 43: Évolution temporelle de la température de la nanoparticule et du fluide à sa surface et à 1 nm et 2 nm de l'interface solide-fluide. Ici $R_{np}=10 \text{ nm}$, $F = 92 \text{ J/m}^2$ (a) et $F = 108 \text{ J/m}^2$ (b).

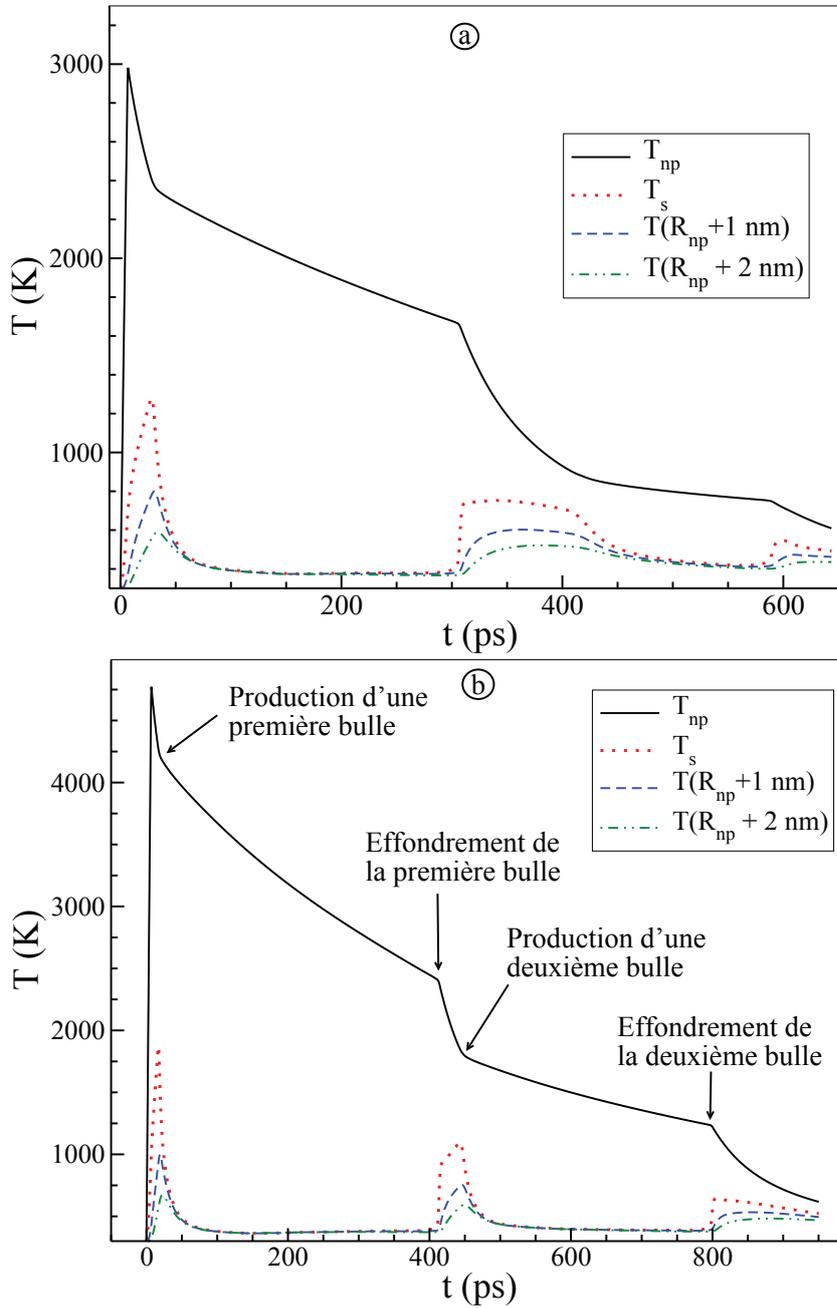


Figure 44: Évolution temporelle de la température de la nanoparticule et du fluide à sa surface et à 1 nm et 2 nm de l'interface solide-fluide. Ici $R_{np}=10 \text{ nm}$, $F = 162 \text{ J/m}^2$ (a) et $F = 271 \text{ J/m}^2$ (b).

Pour des fluences excédant plus largement le seuil de vaporisation, comme c'est le cas pour la figure 43-b et les figures 44, le flux thermique d'origine purement conductive est limité aux premiers instants suivant la fin du pulse laser. Très rapidement une bulle est produite et le transfert énergétique devient très majoritairement balistique. Dans les deux cas présentés sur la figure 44, température et densité dans le fluide atteignent une valeur permanente durant plus de 200 ps. Remarquons également que lorsque la vaporisation se produit, la température au sein de la vapeur nouvellement formée chute très fortement et très rapidement, en même temps qu'elle s'homogénéise au sein de la bulle. Ainsi, sur la figure 44, il ne faut pas plus de 20 ps pour que la température à la surface de la nanoparticule et à 2 nm de cette dernière atteigne une valeur uniforme, alors qu'aux instants précédents la vaporisation un gradient thermique d'approximativement 500 K/nm était présent sur cette même distance.

III.1.2 État thermodynamique du fluide

Nous n'avons donné jusqu'ici que des éléments généraux permettant de comprendre le contexte de la formation et de l'évolution des nanobulles. Pour avoir une vision plus précise de l'état du système, nous proposons de nous intéresser aux profils radiaux de densité et de température dans le fluide à différents instants représentatifs de la dynamique des bulles. Ces profils sont représentés sur la figure 45, avec les valeurs de saturation et spinodales de la densité, qui dépendent du profil de température. Il est ainsi possible de connaître l'état thermodynamique du fluide en tout point. L'évolution temporelle du rayon de la bulle correspondant aux instants retenus pour la figure 45 est visible sur la figure 46. De la figure 45, nous pouvons mieux entrevoir l'évolution thermodynamique dans le fluide.

Après le franchissement de la densité critique, une interface liquide-vapeur raide s'établit et se déplace vers le liquide à mesure que la bulle croît. Simultanément, la température au sein de la vapeur diminue. Le gradient de température très prononcé à la surface de la nanoparticule relaxe très rapidement. Seul persiste un gradient thermique plus faible, dans le liquide à l'interface liquide-vapeur. Dans la vapeur, une très légère variation spatiale de la température est observable. Lorsque la bulle atteint son rayon maximal, la température au sein de la vapeur est homogène et proche de la température du liquide loin de la particule $T_\infty = 300$ K. La figure 45 confirme ce qui a été dit précédemment, en ce qu'on y voit une chute drastique de la température aux premiers instants de la croissance de la bulle, alors que l'effondrement se produit à température presque constante au sein de la vapeur.

Une fois qu'une bulle est produite, la densité au sein de la vapeur diminue très rapidement jusqu'à une valeur proche mais légèrement supérieure à la densité de saturation à la température locale. La densité du liquide, hors région interfaciale, est celle de la saturation.

Ces observations permettent de conclure à un état de quasi-homogénéité au sein de la bulle de vapeur et du liquide environnant si la fluence du laser est suffisamment grande. Cet équilibre est maintenu des premiers stades de la croissance de la bulle jusqu'aux derniers instants de son effondrement. La bulle peut alors être considérée avec une approche "macroscopique" comme un objet possédant une pression et un volume propres, la difficulté résidant dans la définition exacte de ses frontières et de l'état thermodynamique de l'environnement dans lequel elle se meut. Cette complexité relative à l'état thermodynamique local du fluide peut être levée comme nous allons le voir à présent, ce qui nous permettra ensuite d'utiliser l'équation de Rayleigh-Plesset pour décrire la dynamique de la bulle.

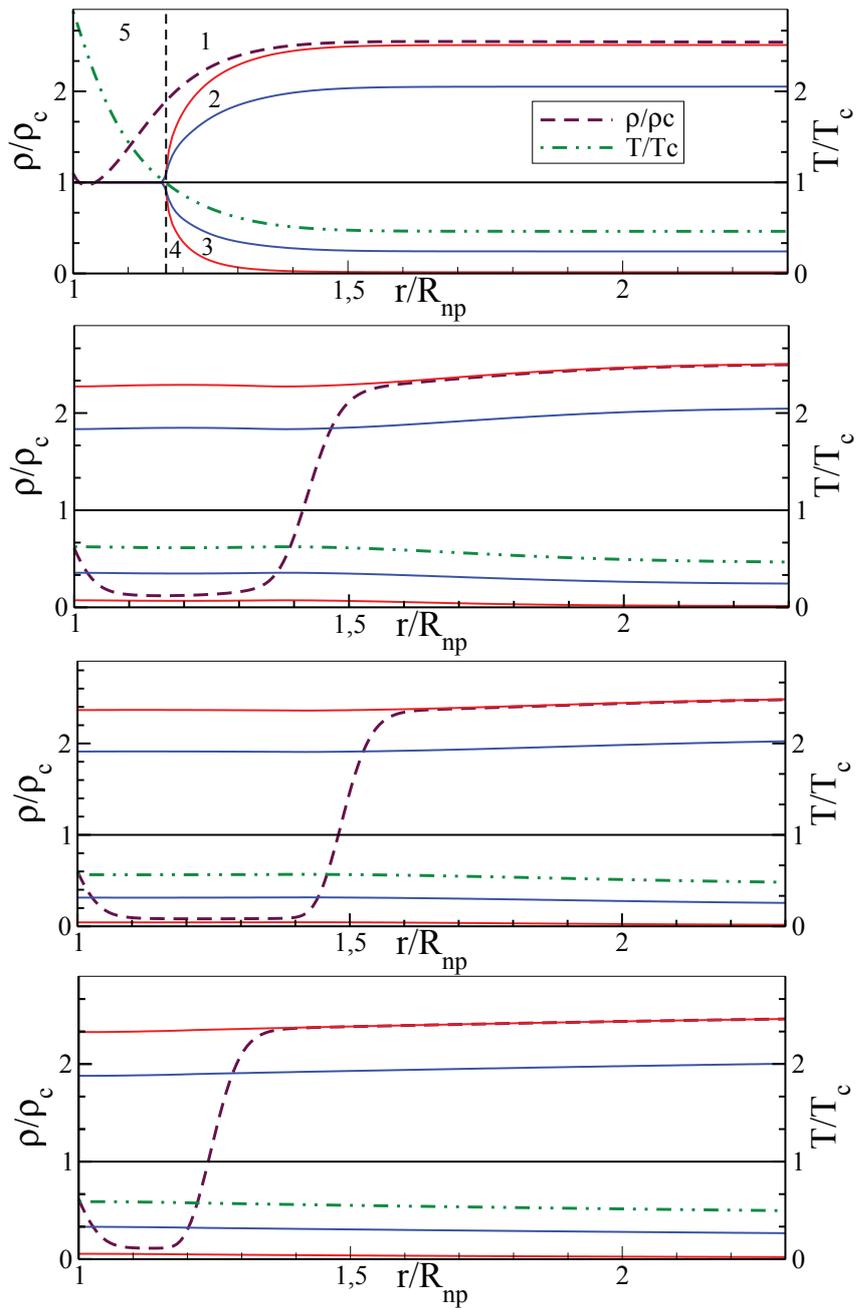


Figure 45: Profils radiaux de densité (ρ/ρ_c) et de température (T/T_c), de haut en bas: quand une bulle se forme ($t = 17,5$ ps), durant sa croissance ($t = 64$ ps), à son rayon maximum ($t = 134$ ps) et durant l'effondrement ($t = 322$ ps). Ici $R_{np}=10$ nm et $F=271$ J/m². Les lignes rouges montrent les valeurs locales des densités de saturation. Les lignes bleues montrent les valeurs locales des densités spinodales. Les densités de saturation et spinodales sont dépendantes du profil de température. Les domaines thermodynamiques délimités par ces courbes sont les suivants: (1) liquide stable, (2) liquide métastable, (3) vapeur métastable et (4) vapeur stable. Sur la figure au sommet le fluide près de la particule est localement à température $T > T_c$ et se trouve dans le domaine supercritique (5). L'évolution correspondante du rayon de la bulle est représentée sur la figure 46.

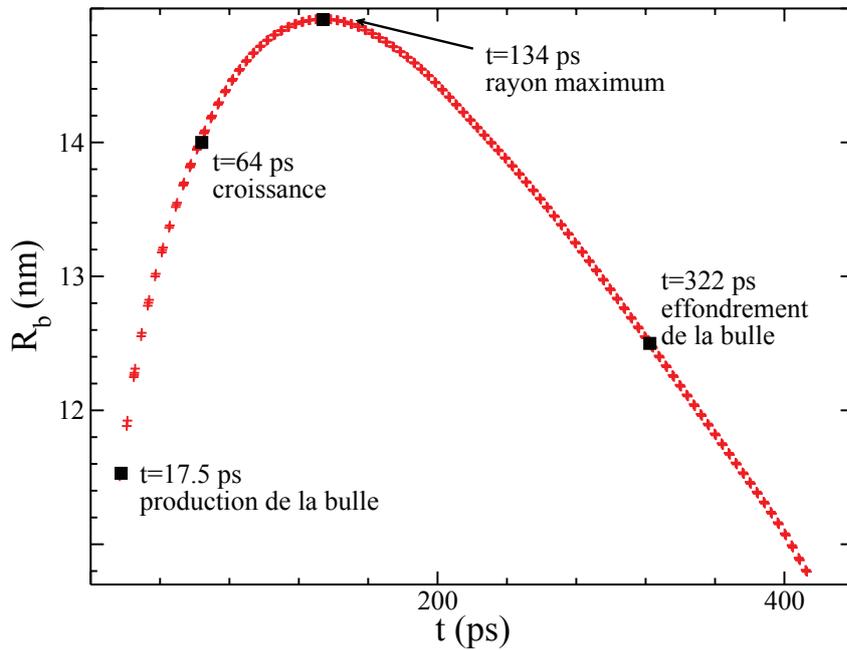


Figure 46: Évolution temporelle du rayon R_b d'une nanobulle autour d'une particule de rayon 10 nm. Ici $F = 271 \text{ J/m}^2$. Les carrés noirs correspondent aux instants choisis pour la figure 45.

Caractérisons dans un premier temps l'évolution de la pression au sein de la bulle de vapeur durant sa croissance et son effondrement. Pour ce faire, d'après les observations effectuées précédemment, il est possible de connaître l'état thermodynamique de la vapeur à chaque instant en sondant cet état à 2 nm de la nanoparticule. Cette distance permet en effet de s'affranchir des effets interfaciaux à la surface de la particule. Dans la prochaine section, nous proposons de décrire l'évolution de la bulle de vapeur du point de vue de son état thermodynamique.

III.1.2.1 Pression dans la bulle de vapeur

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution de cet état thermodynamique représenté sur un diagramme T - ρ , comme le montrent les figures 47 et 48. Les cas figurant sur ces dernières correspondent à ceux dont on a donné l'évolution temporelle de la densité et de la température sur les figures 42, 43 et 44.

Le chauffage de la nanoparticule et le transfert thermique vers le fluide entraînent une très forte élévation de la température en surface de la nanoparticule, au-delà du point critique. Il s'y crée alors une région supercritique de faible extension spatiale. Notons cependant que le franchissement du point critique n'est pas toujours observé, notamment pour des rayons de particule plus élevés. Il ne saurait donc pas constituer un critère pour la vaporisation explosive.

Comme évoqué précédemment, en raison du mouillage du fluide sur la particule, la vaporisation ne se produit pas directement à la surface de la nanoparticule mais plutôt à une distance de quelques nanomètres. On remarque sur les figures 47 et 48 que l'état thermodynamique en surface de la nanoparticule reste dans le meilleur des cas instable. La région vapeur n'y est jamais atteinte. Le comportement général mis en lumière par les figures 47 et 48 est le suivant:

- Le fluide en surface de la nanoparticule est chauffé, dans les cas présentés, au-delà du point critique.
- La densité dans une région proche de la particule commence à décroître à mesure que sa température augmente.
- La densité dans le fluide atteint la densité critique et le flux thermique conductif est fortement diminué, entraînant le refroidissement du fluide.

Arrivé à ce point, le système peut suivre trois évolutions distinctes, selon la puissance du laser. Si la fluence est très proche du seuil de vaporisation (figure 47-a), le fluide relaxe par diffusion thermique et seule une couche de fluide instable et de faible épaisseur est produite, qui retourne très rapidement à l'état liquide initial. Pour une fluence légèrement supérieure au seuil (voir la figure 47-b), la densité à 2 nm de la nanoparticule et à sa surface reste proche de ρ_c . L'extension spatiale de la région de vapeur métastable ainsi créée est donc inférieure à 2 nm. Enfin si la fluence du laser est suffisamment forte (figure 47-b et figures 48), le système relaxe en émettant une onde de pression et une bulle de vapeur métastable est formée.

Sur les figures 48 les deux étapes de la dynamique de la bulle, croissance et effondrement, sont clairement visibles. La croissance se caractérise par une forte chute de la température et de la densité dans la vapeur. Ces paramètres, de même que la pression thermodynamique qui en résulte, sont quasiment homogènes dans la bulle pendant sa durée d'existence.

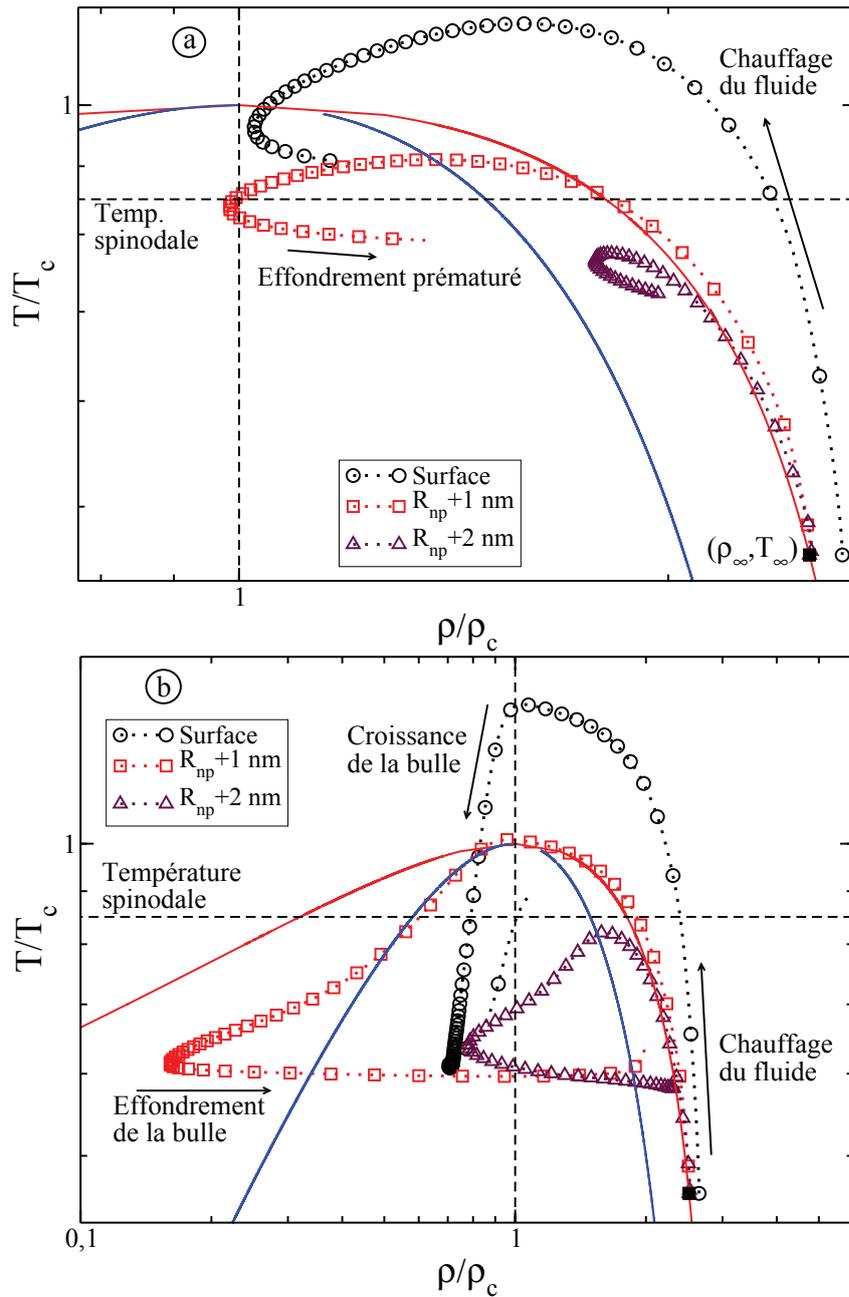


Figure 47: Évolution temporelle du système sur un diagramme T - ρ , du début du pulse laser à l'effondrement de la première bulle de vapeur. On s'intéresse ici à l'état du fluide en surface de la nanoparticule (cercles noirs) et à une distance 2 nm de cette dernière (triangles violets). Ici $R_{np}=10$ nm, $F=92$ J/m² (a) et $F=108$ J/m² (b). On a représenté en rouge la courbe de saturation et en bleu les courbes spinodales. Plus de détails sur ce diagramme figurent à la page 60. Le carré noir indique l'état thermodynamique initial du système (ρ_∞, T_∞) avant le chauffage.

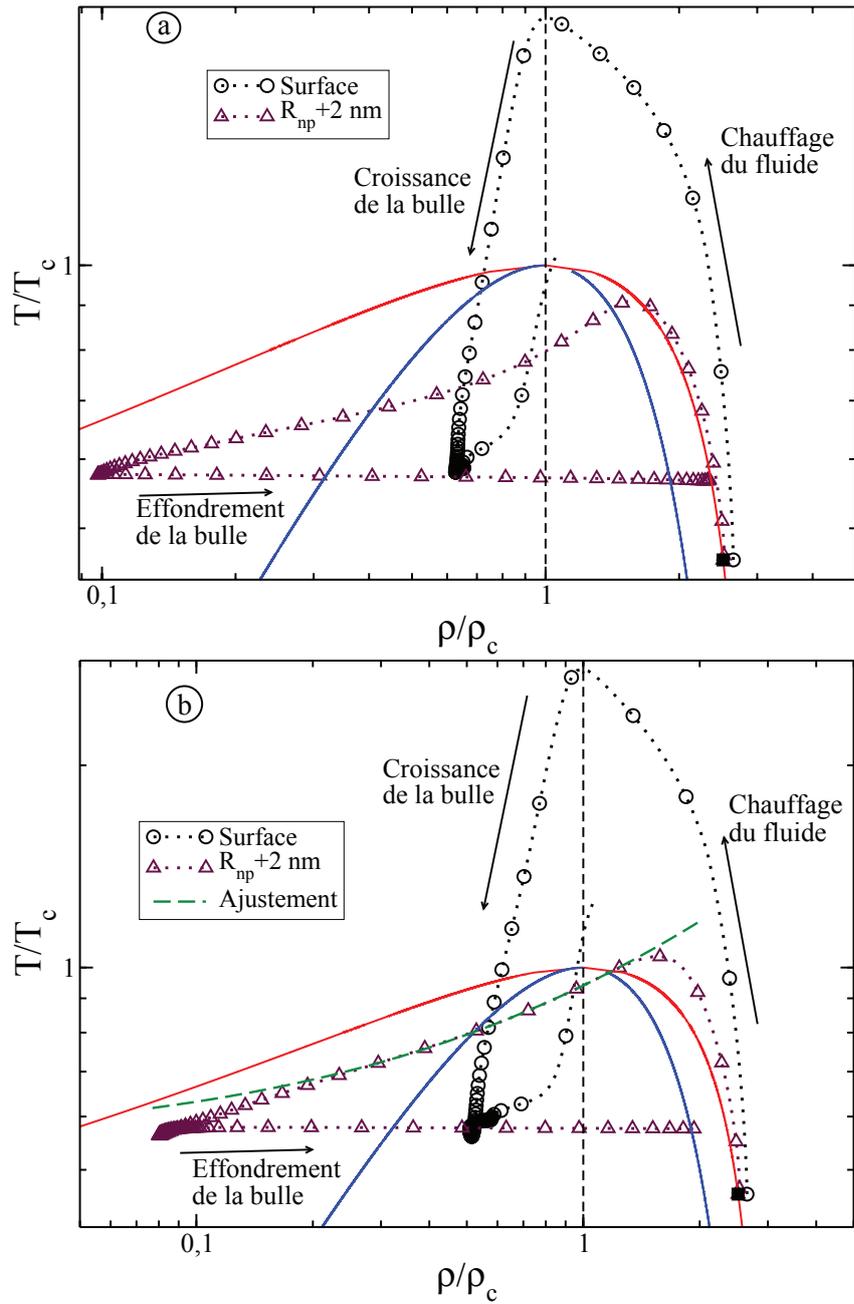


Figure 48: Évolution temporelle du système sur un diagramme $T-\rho$, du début du pulse laser à l'effondrement de la première bulle de vapeur. On s'intéresse ici à l'état du fluide en surface de la nanoparticule (cercles noirs) et à une distance 2 nm de cette dernière (triangles violets). Ici $R_{np}=10 \text{ nm}$, $F=162 \text{ J/m}^2$ (a) et $F=271 \text{ J/m}^2$ (b). On a représenté en rouge la courbe de saturation et en bleu les courbes spinodales. Plus de détails sur ce diagramme figurent à la page 60. Le carré noir indique l'état thermodynamique initial du système (ρ_∞, T_∞) avant le chauffage. La courbe verte est un ajustement réalisé avec l'équation (67), qui représente un comportement adiabatique.

En première approximation, comme nous le verrons lorsque nous voudrons modéliser la dynamique de la bulle par l'équation de Rayleigh-Plesset, la croissance peut être considérée comme adiabatique. La relation entre la pression P et le volume de la bulle V_b suit la loi de Laplace $PV_b^\zeta = K_1$, où $\zeta = 5/3$ et K_1 est une constante. Exprimée en fonction de la température et de la densité, cette loi s'écrit $T\rho^{1-\zeta} = K_2$ avec K_2 une autre constante. Cependant, si l'on tente d'appliquer une loi de ce type à l'évolution observée sur le diagramme T - ρ lors de la croissance, on trouve un exposant plus grand que la valeur théorique $\zeta = 5/3$. Ainsi, dans le cas $F = 271 \text{ J/m}^2$ représenté sur la figure Fig. 48-b, la relation entre T et ρ permettant de reproduire le résultat de la simulation s'écrit:

$$\frac{T(2nm)}{T_c} = 0,547 + 0,394 \left(\frac{\rho(2nm)}{\rho_c} \right)^{2/3} \quad (67)$$

Cette relation ne correspond pas exactement au cas adiabatique, en raison de la présence d'une ordonnée à l'origine. Ceci peut s'expliquer par deux facteurs. Tout d'abord, nous traitons le cas d'une bulle de vapeur se dilatant dans son liquide. Rien n'empêche des molécules de transiter d'une phase à l'autre au cours de la croissance. Ce ne serait pas le cas d'une bulle de gaz dans un liquide dans lequel le gaz considéré ne serait que faiblement soluble. Il n'est donc pas à exclure que le nombre de molécules au sein de la vapeur varie, entraînant une modification de la relation entre le volume V_b et la densité ρ . D'autre part, la loi de Laplace est obtenue dans le cas d'un système placé dans un pressostat et subissant une transformation isentropique (donc adiabatique et réversible). Ceci suppose qu'à tout moment la pression dans le système est égale à la pression extérieure. Ce n'est pas le cas ici et cette singularité est amplifiée par la variation que subit la pression dans le liquide, comme nous l'évoquerons dans la prochaine partie.

Concernant à présent l'effondrement de la bulle, les observations sont moins sujettes à discussion. On voit nettement sur les figures 48 que la température de la vapeur durant l'effondrement ne varie pas et reste légèrement supérieure à T_∞ . On peut conclure à un effondrement isotherme.

Les figures 49 et 50 présentent l'évolution de l'état thermodynamique sur un diagramme P - ρ . Ces figures montrent que la pression critique est très largement dépassée en surface de la particule, mais également à une distance de deux nanomètres dès lors que la fluence excède largement le seuil de vaporisation comme le soulignent les figures 50. Comme nous le verrons dans la partie suivante, ceci permet à la différence de pression de part et d'autre de l'interface liquide-vapeur $P_{\text{vapeur}} - P_{\text{liquide}}$ d'excéder la pression de Laplace $\Delta P_{\text{Laplace}} = 2\gamma/R_{\text{np}}$ aux instants précoces de la croissance de la nanobulle, de rayon initial $R_b \simeq R_{\text{np}}$. Soulignons toutefois, comme nous l'avons fait à propos des diagrammes T - ρ , que le franchissement de la pression critique n'est pas observé pour les rayons de nanoparticule les plus importants. Dans ces cas cependant, la pression de Laplace qui dépend de l'inverse de R_{np} est moins élevée que pour les petites particules, et on observe toujours $P_{\text{vapeur}} - P_{\text{liquide}} > \Delta P_{\text{Laplace}}$.

Nous avons caractérisé dans cette partie l'évolution de l'une des deux phase quasi-homogènes en présence. Nous nous intéressons à présent à la description du liquide à proximité de la nanobulle lors de son évolution.

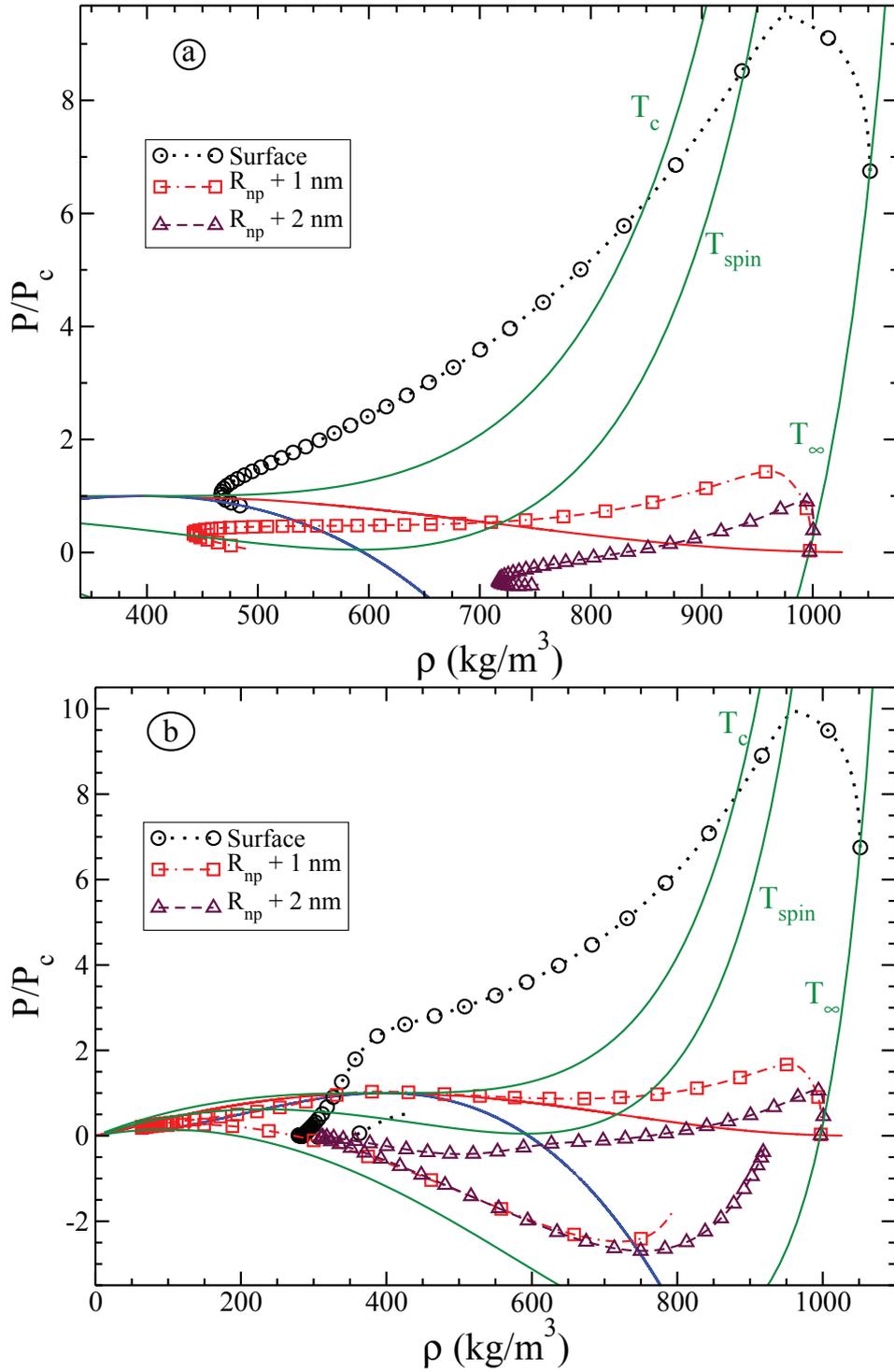


Figure 49: Évolution temporelle de l'état thermodynamique du système, du début du chauffage à l'effondrement de la première bulle, représenté sur un diagramme P - ρ . Ici $R_{np}=10 \text{ nm}$, $F=92 \text{ J/m}^2$ (a) et $F=108 \text{ J/m}^2$ (b). Les courbes vertes représentent les isothermes à T_c , T_{spin} et T_∞ .

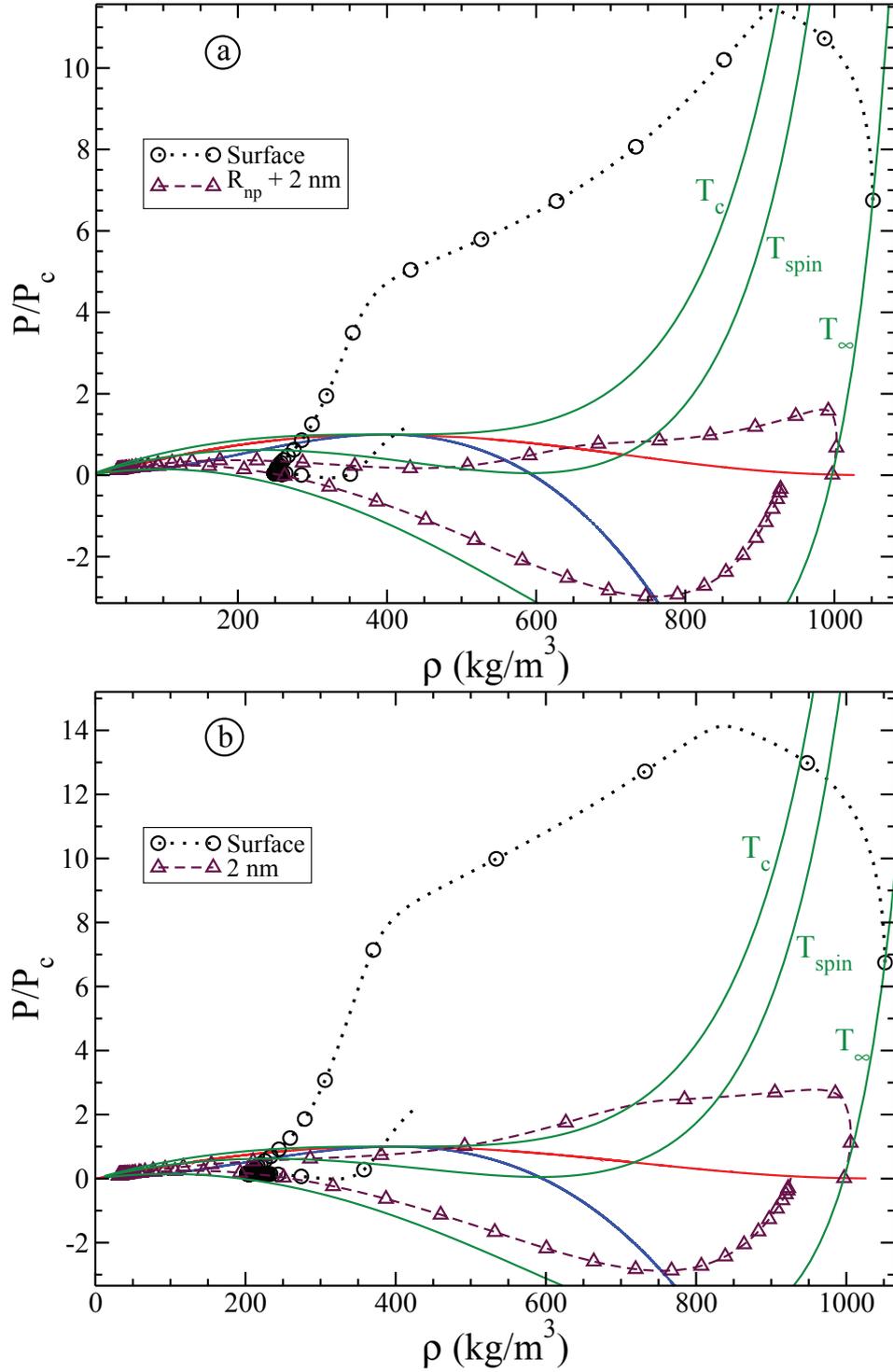


Figure 50: Évolution temporelle de l'état thermodynamique du système, du début du chauffage à l'effondrement de la première bulle, représenté sur un diagramme P - ρ . Ici $R_{np}=10$ nm, $F=162$ J/m² (a) et $F=271$ J/m² (b). Les courbes vertes représentent les isothermes à T_c , T_{spin} et T_∞ .

III.1.2.2 Pression au sein du liquide

La figure 51 montre le profil de pression thermodynamique P_{VdW} dans le fluide à différents instants. Près de la particule, de très hautes valeurs de pression sont atteintes, bien au-delà de la pression critique. Si le franchissement de la pression critique n'est pas en soi un critère pour la génération de nanobulles, on peut comprendre que l'ordre de grandeur de la pression doit être élevé en évaluant la pression de Laplace $\Delta P_{Laplace} = 2\gamma/R_{np}$ qu'une nanobulle doit surmonter pour que sa croissance soit possible, comme représenté sur la figure 52.

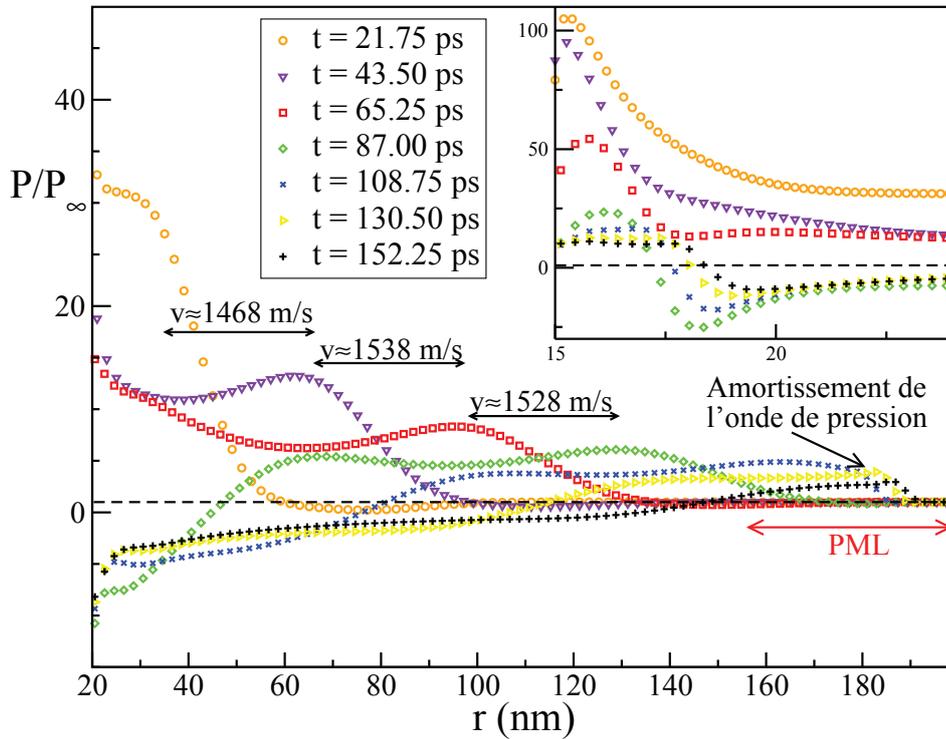


Figure 51: Profils de pression d'origine thermodynamique P_{VdW} dans le fluide entourant une particule de rayon 15 nm à différents instants. La fluence du pulse femtoseconde est de 101.25 J/m^2 . La ligne en pointillés montre la pression P_∞ loin de la nanoparticule. L'encart montre l'environnement proche de la surface de la nanoparticule. Les flèches indiquent le déplacement relatif de l'onde de pression entre deux instants et la vitesse moyenne de l'onde calculée entre ces deux instants. La région dénotée "PML" est celle sur laquelle s'appliquent les conditions absorbantes.

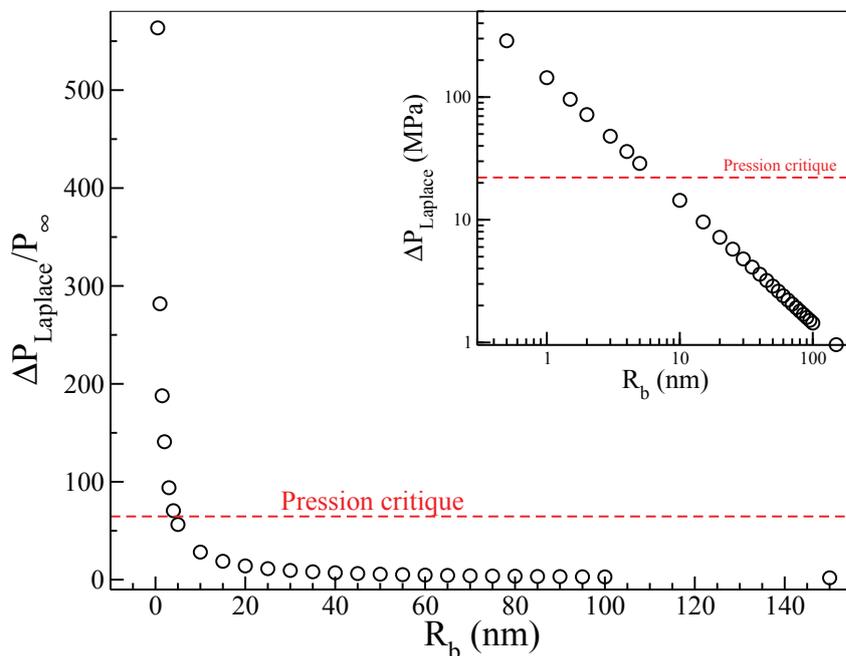


Figure 52: Pression de Laplace $\Delta P_{\text{Laplace}}$ subie par une bulle en fonction de son rayon R_b .

Quand une bulle se forme, une partie de l'excès de pression relaxe par l'émission d'une onde de pression qui se propage dans le fluide à une vitesse proche de la vitesse du son. Sur la figure 51, une bulle se forme 50 ps après le début du pulse laser et l'onde de pression a déjà parcouru 70 nm. La génération de cette onde est d'une grande importance pour les applications dans le domaine biomédical, car elle pourrait être partie prenante du processus de destruction des cellules malignes [2]. Nos simulations confirment que cette onde se propage sur des distances bien plus grandes que la taille caractéristique des nanoparticules, bien qu'elle soit générée localement à leur surface. On voit ici l'intérêt que présentent les conditions aux limites absorbantes présentées dans la partie modèle (voir page 84). En effet, l'amortissement de l'onde de pression aux bords de la boîte de simulation empêche sa réflexion vers la nanoparticule qui causerait l'effondrement prématuré de la nanobulle. Lorsque nous avons effectué des simulations sans ces conditions absorbantes, nous avons pu confirmer cet effondrement provoqué artificiellement par le retour de l'onde de pression. À l'inverse, des simulations effectuées avec une taille de boîte dix fois plus grande que celle ayant amené aux résultats présentés ici donne une dynamique semblable de la bulle, preuve de l'efficacité de la couche absorbante.

Après la production d'une bulle (à $t \geq 50$ ps dans les résultats présentés sur la figure 51), la pression dans la vapeur devient rapidement quasi-homogène et décroît durant la

croissance. L'encart de la figure 51 montre que dans le liquide à proximité de l'interface liquide-vapeur, soit à $r \geq 17$ nm, la pression est négative, ce qui correspond à un état thermodynamique local métastable. Durant la croissance, l'interface liquide-vapeur se déplace vers cette région de déplétion jusqu'à ce que la différence de pression $P_i - P_e$ de part et d'autre de l'interface soit insuffisamment importante pour contrebalancer la pression de Laplace et assurer la croissance.

Trois observations importantes émergent de la discussion précédente:

- Le liquide et la vapeur peuvent être traitées comme deux phases de pression et de température quasi-homogènes.
- La pression dans la vapeur décroît fortement à mesure que la bulle croît tandis que le liquide proche de l'interface liquide-vapeur est localement en dépression.
- La pression dans la vapeur peut être décrite par une évolution adiabatique lors de la croissance de la bulle et isotherme lors de son effondrement.

À partir de ces trois observations, nous pouvons modéliser l'évolution de la dynamique des nanobulles par l'équation de Rayleigh-Plesset.

III.1.3 Modélisation de la dynamique: l'équation de Rayleigh-Plesset

L'une des caractéristiques de la dynamique des nanobulles est la forte asymétrie temporelle présentée par leur rayon. Un exemple peut en être vu sur la figure 53. Sur cette dernière, la croissance est plus rapide que l'effondrement.

Cette caractéristique peut être quantifiée par le taux d'asymétrie r :

$$r = \frac{\Delta t_{\text{effondrement}}}{\Delta t_{\text{croissance}}} \quad (68)$$

La figure 54 montre l'évolution de ce taux pour différents rayons de nanoparticules et différentes valeurs de la fluence. Il apparaît sur cette figure que l'asymétrie est une caractéristique observable quelles que soient les conditions de simulation étudiées. Le taux d'asymétrie atteint dans nos simulations des valeurs typiquement supérieures à 200% et peut s'élever jusqu'à 300% pour les pulses les plus puissants. De telles valeurs se retrouvent dans la littérature à partir d'études expérimentales et théoriques [1, 88]. Dans cette section nous proposons d'employer l'équation de Rayleigh-Plesset pour modéliser la dynamique des nanobulles et comprendre l'origine de l'asymétrie observée, d'abord sur les résultats de simulation puis sur un cas expérimental.

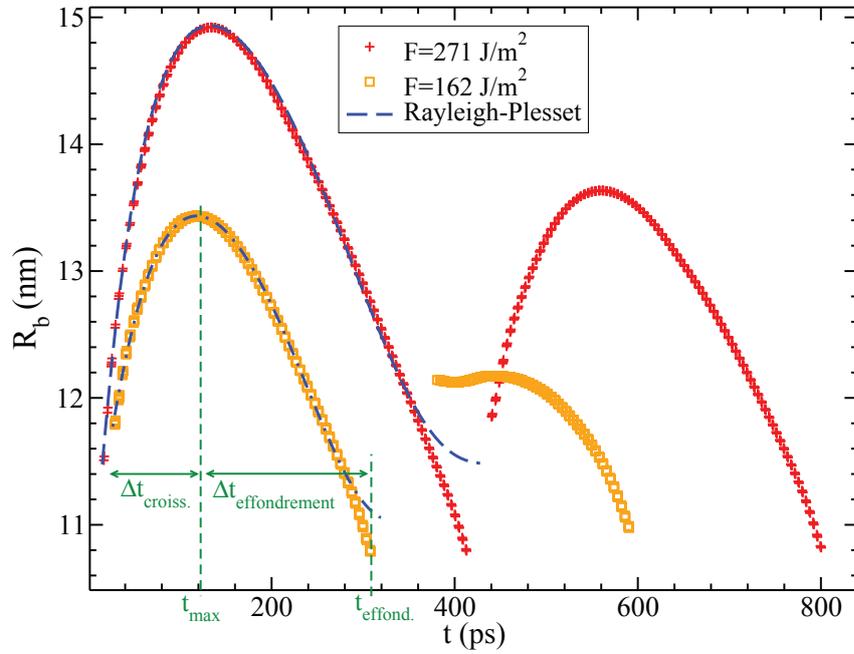


Figure 53: Évolution temporelle du rayon d'une nanobulle autour d'une nanoparticule de rayon 10 nm, pour deux valeurs de fluence du laser femtoseconde. La courbe bleue en tirets montre le résultat de la modélisation de la dynamique par l'équation de Rayleigh-Plesset. À $t > 400$ ps, une seconde bulle est produite.

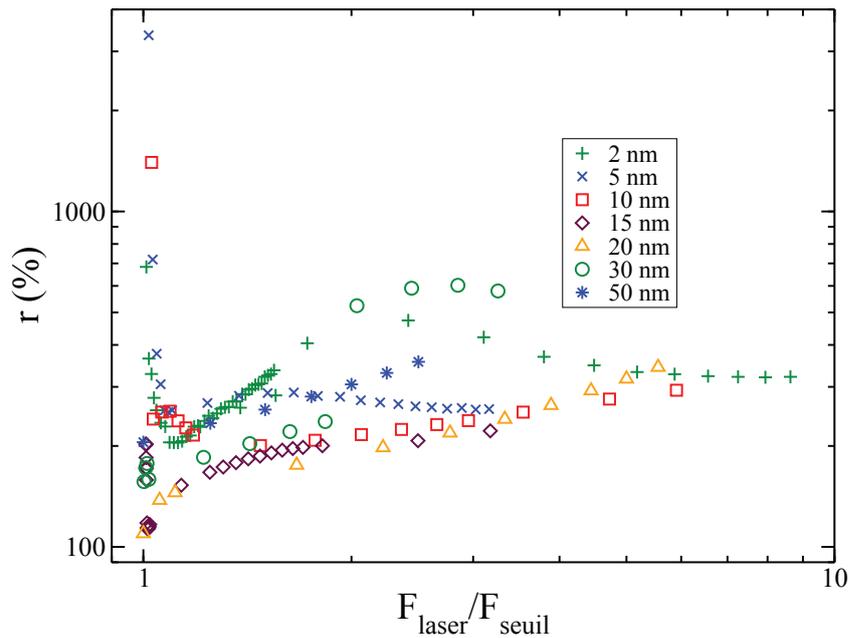


Figure 54: Taux d'asymétrie $r = \Delta t_{\text{effondrement}} / \Delta t_{\text{croissance}}$ pour différents rayons de nanoparticule, en fonction de la fluence laser employée. La fluence seuil F_{seuil} dépend du rayon de la nanoparticule et correspond à la fluence minimum permettant l'ébullition explosive.

III.1.3.1 Application aux résultats de simulation

Afin de modéliser la dynamique des nanobulles et de comprendre l'origine de l'asymétrie présentée par leur rayon, nous utilisons l'équation de Rayleigh-Plesset communément employée pour décrire la cavitation. Cette équation s'écrit:

$$m\rho_{liq} \left(R_b \ddot{R}_b + \frac{3}{2} \dot{R}_b^2 \right) = P_i(t) - P_e(t) - 2\frac{\gamma}{R_b} - 4\eta \frac{\dot{R}_b}{R_b} \quad (69)$$

où R_b est le rayon de la nanobulle. P_i et P_e sont les pressions dans la bulle et dans le liquide environnant respectivement. $m\rho_{liq}$ est la densité massique du liquide loin de la nanoparticule, donnée dans le tableau 3 à la page 67. Le terme de gauche dans l'équation (69) correspond à l'inertie de la bulle. On retrouve à droite de cette équation les termes contrôlant sa dynamique, à savoir la différence de pression de part et d'autre de l'interface liquide-vapeur $P_i - P_e$, la pression de Laplace $2\gamma/R_b$ et les forces liées à la viscosité $4\eta\dot{R}_b/R_b$ qui absorbent une partie de l'énergie mise en jeu. Notons que la viscosité qui intervient ici correspond au cisaillement dans le liquide, contre lequel s'exercent les forces engendrées par le mouvement de la bulle [101].

Modéliser la dynamique des nanobulles par l'équation (69) présente une difficulté majeure, qui consiste à trouver une expression pour les pressions dans la vapeur et dans le liquide reflétant leur comportement temporel. Sur la base des résultats de simulation décrits dans les paragraphes précédents, nous choisissons pour P_i et P_e les expressions suivantes:

$$P_i(t) = P_i^{\max} \left(\frac{R_{b,\max}^3 - R_{np}^3}{R_b^3(t) - R_{np}^3} \right)^\zeta \quad (70)$$

$$P_e(t) = P_\infty \left[x_{max} + \frac{x_{\text{effondrement}} - x_{\max}}{t_{\text{effondrement}} - t_{\max}} (t - t_{\max}) \right] \quad (71)$$

Avec l'expression (70), la pression à l'intérieur de la vapeur est directement reliée à la pression P_i^{\max} au rayon maximum $R_{b,\max}$, ces deux données étant connues à partir des résultats de simulation. On suppose que P_i dépend à chaque instant du volume de la bulle et l'exposant ζ permet de spécifier le type d'évolution thermodynamique subie par la vapeur.

L'expression (71) fait intervenir une dépendance linéaire de la pression extérieure par rapport au temps. x_{\max} et $x_{\text{effondrement}}$ sont deux paramètres adimensionnés donnant le rapport P_e/P_∞ aux instants t_{\max} et $t_{\text{effondrement}}$. Il s'agit du moyen le plus simple de considérer la variation de la pression dans le liquide, en conservant une évolution temporelle cohérente avec les résultats de simulations. La difficulté pour l'évaluation de la pression extérieure à la bulle consiste à définir l'endroit où elle doit être relevée dans les résultats de simulations. En effet, l'interface liquide-vapeur dans notre modèle ne constitue pas une frontière bien délimitée entre les deux phases mais possède une extension spatiale.

À partir de ces expressions, nous pouvons utiliser l'équation de Rayleigh-Plesset pour reproduire l'évolution temporelle du rayon des nanobulles obtenue par les simulations. Les paramètres ajustables sont le coefficient ζ et les rapports de pression extérieure x_{\max} et $x_{\text{effondrement}}$. Ce faisant, nous pouvons établir l'importance relative des différents termes de l'équation (69) et en déduire l'origine de l'asymétrie observée sur le rayon des bulles.

Les premiers essais que nous avons effectués ont montré qu'il est impossible de décrire les résultats de simulation par l'équation de Rayleigh-Plesset en prenant une valeur du coefficient ζ identique lors de la croissance et de l'effondrement. Pour lever cette difficulté, nous nous sommes tournés vers un jeu de deux paramètres $\zeta_{\text{croissance}} = 5/3$ et $\zeta_{\text{effondrement}} = 1$, qui nous a permis de reproduire les profils obtenus par les simulations. Les valeurs employées pour ces deux coefficients définissent un comportement particulier pour la vapeur:

- $\zeta_{\text{croissance}} = 5/3$ correspond à une bulle de vapeur dont la croissance est adiabatique, dans laquelle la conduction thermique n'a pas le temps de s'établir. Ceci peut être mis en relation avec la durée très courte de la croissance.
- $\zeta_{\text{effondrement}} = 1$ signifie que l'effondrement est isotherme. Lorsque la bulle atteint son rayon maximum, les transferts thermiques de la vapeur vers le liquide deviennent efficaces.

En toute rigueur, Il faut remarquer que ces deux valeurs ne donnent qu'un aperçu du comportement de la bulle selon un modèle simplifié. Cependant, ce comportement général et la distinction nécessaire entre les deux phases de la dynamique permet d'expliquer l'asymétrie. Notons également qu'en toute rigueur l'exposant adiabatique $\zeta = C_p/C_v$ devrait valoir entre $7/5$ et $9/7$ car l'eau est une molécule triatomique. Cependant le modèle tel que nous l'avons établi considère une énergie libre ne prenant en compte que les degrés de liberté de translation du fluide et néglige les degrés de liberté de rotation des molécules. Par conséquent, l'eau telle que nous l'avons modélisée se comporte comme un fluide monoatomique et son coefficient adiabatique vaut $5/3$.

Il est essentiel de souligner que nous avons fait varier les deux autres paramètres d'ajustement, x_{\max} et $x_{\text{effondrement}}$, sur une large gamme de valeurs, en conservant toujours la propriété $x_{\max} \leq x_{\text{effondrement}}$ observée dans les résultats de simulations (voir figure 51). Toutefois, quelles que soient les valeurs prises pour x_{\max} et $x_{\text{effondrement}}$, la combinaison adiabatique-isotherme est celle qui permet d'approcher au plus près des résultats de simulations.

Les paramètres d'ajustement donnant les meilleurs résultats figurent dans le tableau 6 et le tracé obtenu avec ces ajustements est visible sur la figure 53.

Des valeurs numériques présentés dans le tableau 6, on peut remarquer en premier lieu que la pression dans le liquide est négative, ce qui est bien cohérent avec les résultats de simulation (voir pour cela la figure 51). Ce tableau donne en outre la différence de pression lorsque la bulle atteint son rayon maximum $\Delta P_{\max} = P_{e,\max} - P_{i,\max}$, dont on voit qu'elle est inférieure à la pression de Laplace $2\gamma/R_{b,\max}$. Ceci empêche la formation

Fluence (J/m ²)	P_i^{max}/P_∞	x_{max}	$x_{effondrement}$	ΔP_{max} (MPa)	$2\gamma/R_{max}$ (MPa)
162	9,27	-4,59	8,51	7,06	10,70
271	6,92	-4,56	4,9	5,86	9,59

Tableau 6: Paramètres permettant de reproduire les résultats de simulations (figure 53) par l'équation de Rayleigh-Plesset (69), pour une particule de rayon $R_{np} = 10$ nm.

de nanobulles stables. Néanmoins, la pression de Laplace est dépassée aux premiers instants de la croissance des bulles, comme on peut le voir sur la figure 55.

Finalement, nous pouvons estimer l'importance relative des différents termes intervenant dans la dynamique des nanobulles en évaluant l'énergie totale mise en jeu au cours de la croissance:

$$\begin{aligned}
E_P &= 4\pi \int_0^{t_{max}} (P_i(t) - P_e(t)) R_b^2(t) \dot{R}_b(t) dt = 8,06 \cdot 10^{-17} \text{ J} \\
E_{Laplace} &= 4\pi \int_0^{t_{max}} 2\gamma R_b(t) \dot{R}_b(t) dt = 8,29 \cdot 10^{-17} \text{ J} \\
E_{Visc} &= 4\pi \int_0^{t_{max}} 4\eta R_b(t) \dot{R}_b^2(t) dt = 9,68 \cdot 10^{-17} \text{ J}
\end{aligned} \tag{72}$$

où les valeurs numériques correspondent au cas $F=271$ J/m². L'estimation de ces énergies montre l'importance des termes visqueux lors de la croissance.

Quand la bulle atteint son rayon maximum, l'énergie initialement stockée dans la vapeur sous la forme d'une surpression est contrebalancée par le travail de la pression de Laplace. Simultanément le cisaillement visqueux dissipe l'énergie. Ce processus est prépondérant dans le bilan énergétique de la croissance. L'importance des effets visqueux peut être estimée par l'évaluation du nombre de Reynolds durant la croissance de la bulle:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Re} &= \frac{m\rho_{liq}v_{croissance}(R_{max} - R_{np})}{\eta} \\
&= \frac{m\rho_{liq}(R_{max} - R_{np})^2}{\eta\Delta t_{croissance}}
\end{aligned} \tag{73}$$

où $v_{croissance}$ est la vitesse moyenne de croissance de la bulle.

L'évaluation de \mathcal{Re} donne 0,144 dans le cas $F = 162$ J/m² et 0,226 pour $F = 271$ J/m², ce qui confirme l'importance des effets visqueux. Le même calcul pour l'effondrement donne 0,069 et 0,096 respectivement, soulignant l'effet de la viscosité sur l'asymétrie.

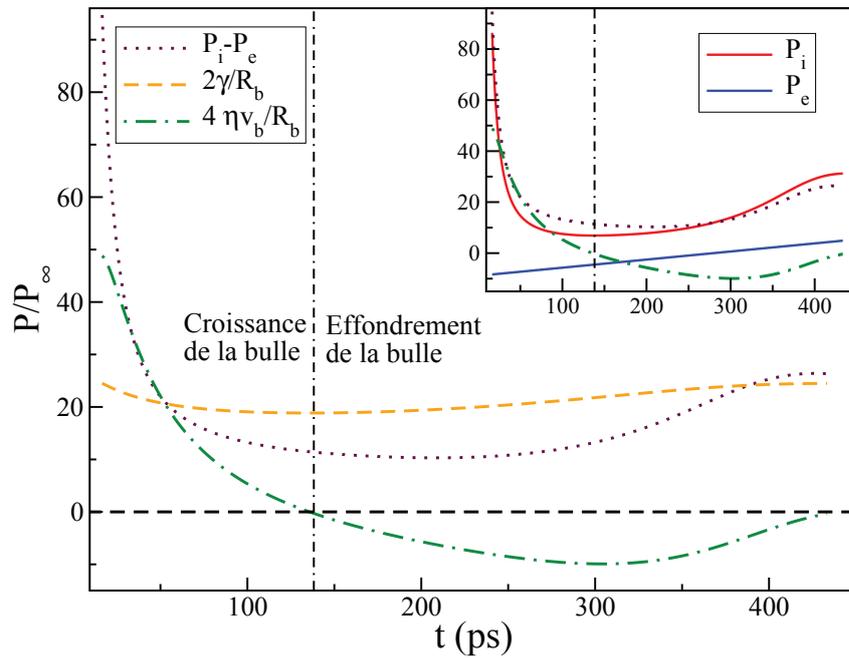


Figure 55: Évolution temporelle des termes contrôlant la dynamique des nanobulles dans l'équation de Rayleigh-Plesset (69). Ici $R_{np} = 10$ nm et $F = 271$ J/m². On utilise ici v_b pour la vitesse de l'interface liquide-vapeur \dot{R}_b . L'encart montre l'évolution de la pression dans la vapeur et dans le liquide.

III.1.3.2 Validation sur un cas expérimental

Afin de confirmer la pertinence de notre procédure d'ajustement des résultats, nous l'avons adaptée à une série de résultats expérimentaux donnés dans [102] et représentés par des symboles sur la figure 56. La dynamique mesurée expérimentalement est clairement asymétrique, l'effondrement étant plus lent que la croissance. Une estimation rapide du coefficient d'asymétrie donne $r \simeq 700/300 = 233\%$.

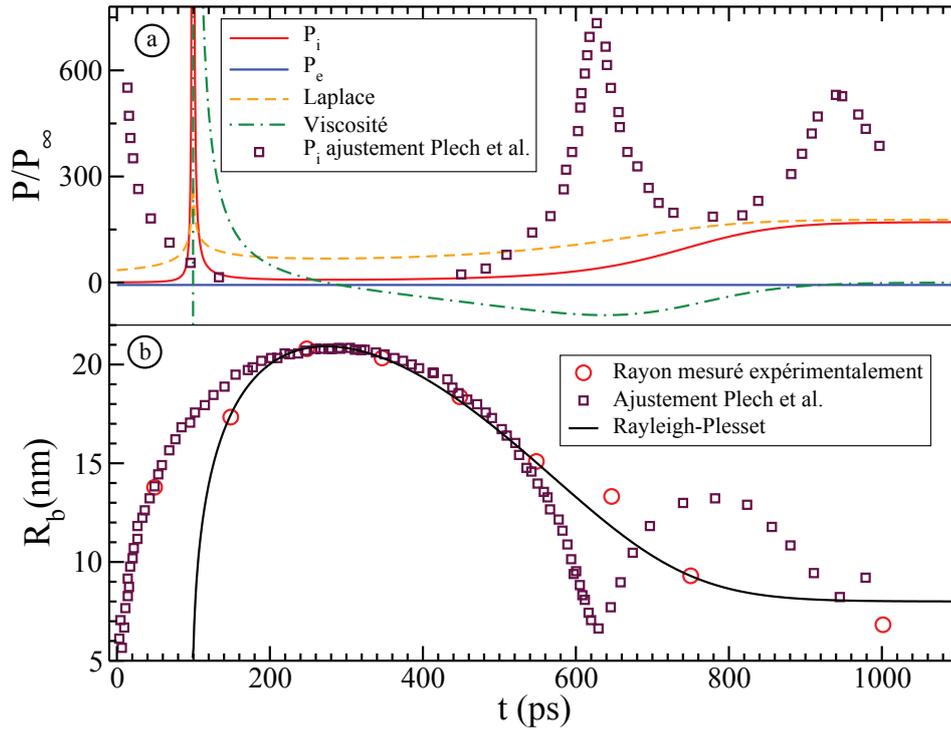


Figure 56: Résultat de la procédure d'ajustement appliquée aux mesures expérimentales données dans [102], pour une nanobulle générée autour d'une particule de diamètre 9 nm. (a) Paramètres contrôlant la dynamique de la bulle dans l'équation de Rayleigh-Plesset (69). (b) Rayon de la nanobulle. Les symboles montrent les valeurs mesurées (cercles rouges) et le résultat de la procédure d'ajustement (carrés violets) présentés dans [102]. Les lignes montrent le résultat de notre ajustement.

Contrairement aux simulations, les expériences ne permettent pas de connaître la pression interne dans la bulle à son rayon maximum. Nous avons donc été contraints d'adapter notre procédure d'ajustement. Nous fixons dans un premier temps la valeur de la pression extérieure P_e à t_{\max} , qui sera l'un des paramètres de l'ajustement. La pression interne P_i à cet instant peut alors être calculée à partir de la valeur choisie de

P_e , de l'accélération de la bulle et de son rayon:

$$P_i(t_{\max}) = m\rho_{\text{liq}}R_{\text{b,max}}\ddot{R}_{\text{b,max}} + P_e(t_{\max}) + \frac{2\gamma}{R_{\text{b,max}}} \quad (74)$$

En utilisant différents jeux de valeurs [$\zeta_{\text{croissance}}$, $\zeta_{\text{effondrement}}$, $P_e(t_{\max})$, dP_e/dt] et en résolvant numériquement l'équation de Rayleigh-Plesset pour chacun d'eux, nous avons pu déterminer celui qui permet de reproduire les mesures expérimentales. Nous avons utilisé cette procédure de résolution pour différentes valeurs de $P_e(t_{\max})$, de $-152 P_\infty$ à $2 P_\infty$. Ainsi, nous avons pu aboutir au meilleur jeu de paramètres, donné dans le tableau 7. L'ajustement correspondant est représenté sur la figure 56.

	$\zeta_{\text{croissance}}$	$\zeta_{\text{effondrement}}$	$P_e(t_{\max})$	dP_e/dt
ζ variable	1,327	1,0	$-6,7 P_\infty$	0
ζ fixé: adiabatique	1,327	1,327	$-10,7 P_\infty$	0
ζ fixé: valeur moyenne	1,327	1,164	$-8 P_\infty$	0

Tableau 7: Paramètres utilisés pour reproduire les données expérimentales par l'équation de Rayleigh-Plesset (69)

Comme le montrent les résultats du tableau 7, le meilleur ajustement est obtenu pour une pression extérieure constante, quelles que soient les valeurs de ζ . Le manque de points durant la croissance rend difficile une estimation pertinente du comportement de $\zeta_{\text{croissance}}$. En particulier, le premier point expérimental n'est pas reproductible par notre procédure d'ajustement. Il pourrait s'agir d'un état préliminaire à la formation d'une nanobulle, durant lequel une interface liquide-vapeur clairement délimitée n'est pas encore établie. L'effondrement en revanche est bien décrit par un coefficient $\zeta_{\text{effondrement}} = 1$ qui seul permet la réduction de la bulle à des épaisseurs très faibles. Dans l'article dont sont extraits ces résultats expérimentaux [102], les auteurs utilisent une procédure d'ajustement similaire à la nôtre, avec quelques différences cependant dans le choix des paramètres de l'équation de Rayleigh-Plesset:

- La pression extérieure P_e est prise constante et égale à la pression d'équilibre P_∞ .
- Le coefficient ζ est unique durant les deux phases de la dynamique.
- La viscosité considérée est dix fois inférieure à celle de l'eau à température ambiante que nous employons pour les ajustements.

Utilisant ces paramètres, les auteurs ne peuvent pas reproduire l'effondrement qu'ils observent. Ils interprètent les points à $t > 600$ ps comme un rebond de la première nanobulle. Ils ne retrouvent pas non plus l'asymétrie caractéristique que plusieurs auteurs observent [91]. Nos conclusions diffèrent des leurs en ce que nous considérons les points à $t > 600$ ps et à $t \leq 600$ ps comme relatifs à une même et unique bulle subissant un

effondrement isotherme.

Nous proposons à présent de nous intéresser aux conditions de génération des nanobulles. Nous avons déjà évoqué une propriété des nanobulles dont la génération est un phénomène à seuil. Il existe en effet, comme on peut l'imaginer, une fluence minimale permettant de produire une nanobulle. Dans le paragraphe suivant, nous verrons comment il est possible d'interpréter ce seuil et de définir un critère pour la génération d'une nanobulle.

III.2 Seuil d'apparition des nanobulles

Cette partie du manuscrit est consacrée au seuil d'apparition d'une nanobulle. Après avoir défini, à partir des résultats de simulation, un critère pour l'ébullition explosive, nous confrontons ces résultats aux mesures expérimentales.

III.2.1 Condition de production des nanobulles: la température spinodale

Le critère pour la production d'une nanobulle le plus mentionné dans la littérature porte sur la température [1, 31, 91]. On peut comprendre ceci aisément en ce que la température est un paramètre mesurable directement lié à l'énergie transmise au fluide. Les critères évoqués dans les articles cités ci-dessus évoquent le franchissement de la température critique ou de la température spinodale ($T_{\text{spin}} = 0,85 T_c$ à pression atmosphérique dans le modèle de van der Waals). La position à laquelle l'une de ces températures devrait être excédée n'est cependant pas précisée. Il est en effet complexe de mesurer précisément la température sur des échelles de temps et de longueur aussi réduites et en présence de gradients thermiques très forts. Nous proposons, grâce aux informations complémentaires que donnent les simulations, de définir plus précisément le critère de génération des nanobulles.

III.2.1.1 Considérations générales

Nous entendons par seuil de génération des nanobulles la fluence minimale du laser permettant l'ébullition explosive. Nous la noterons dans la suite F_{seuil} . Cette grandeur dépend du rayon de la nanoparticule, de l'angle de contact et de la durée du pulse notamment. L'évolution de ce seuil avec le rayon de la nanoparticule est représentée sur la figure 57 pour deux durées de pulse différentes. Les courbes ainsi tracées permettent de définir, pour chaque durée de pulse, une région dans laquelle aucune nanobulle ne devrait être observée et une région dans laquelle une nanobulle pourrait être produite.

La fluence seuil décroît lorsque le rayon des nanoparticules augmente. Il faut cependant garder à l'esprit que la fluence est définie comme la densité d'énergie par unité de section efficace d'absorption des particules, or la section efficace d'absorption augmente avec le rayon comme le volume (voir la figure 13 page 27). La décroissance observée sur la figure 57 ne signifie donc pas que plus d'énergie est nécessaire pour obtenir la vaporisation autour de petites particules. Si l'on s'intéressait à la puissance du laser au lieu de la fluence, on observerait en effet une courbe croissante avec le rayon.

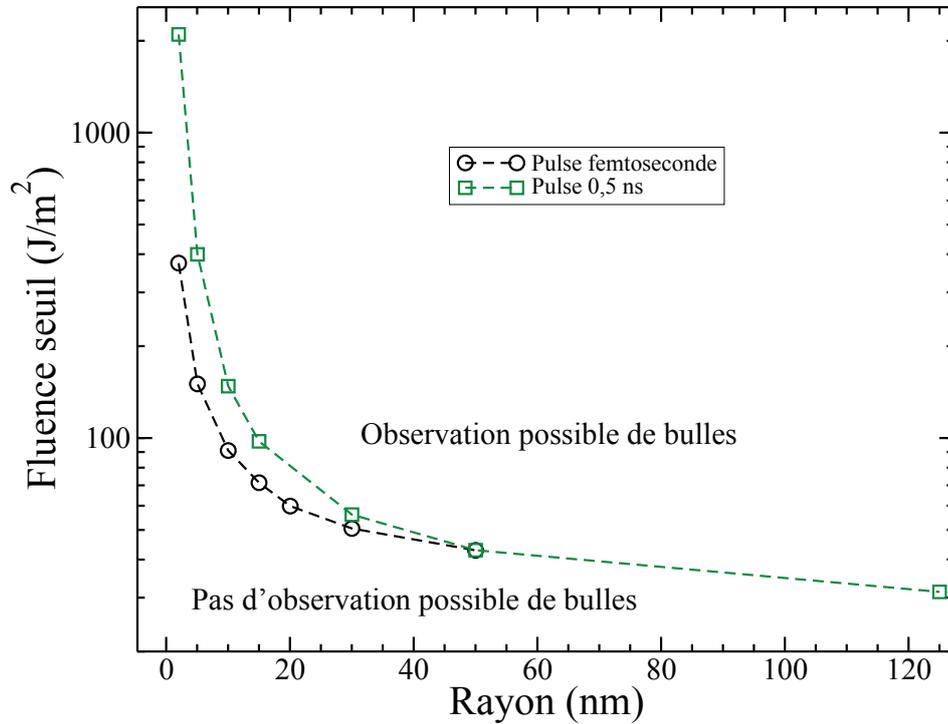


Figure 57: Fluence minimale F_{seuil} permettant d'obtenir une nanobulle de vapeur dans le cas d'un pulse femtoseconde (cercles noirs) et d'un pulse de durée 0,5 ns (carrés verts).

Dans notre modèle, nous considérons qu'une bulle apparaît lorsque la densité est localement inférieure à la densité critique. Il s'agit seulement ici d'un critère nécessaire pour les simulations mais qui ne peut pas être mesuré dans les expériences. Nous cherchons dans ce qui suit à mieux identifier l'origine physique des résultats présentés sur la figure 57.

Suivant l'idée mise en avant dans la littérature d'un critère de vaporisation fondé sur la température, nous présentons sur les figures 58 et 59 la température de la nanoparticule et du fluide à l'instant où une nanobulle est générée, dans le cas d'un pulse femtoseconde. On voit sur la figure 58 que quel que soit le rayon de nanoparticule considéré, la température de cette dernière lorsqu'une nanobulle est produite augmente avec la fluence du laser, comme on peut s'y attendre. On peut également remarquer que les plus petites particules sont celles qui sont le plus chauffées. Ce comportement ne se retrouve pas dans le fluide à 1 nm et 2 nm de la nanoparticule comme on le voit sur les figures 59; si les plus grosses particules permettent de chauffer le fluide sur des distances de l'ordre de 2 nm, diminuer le rayon des particules augmente le confinement thermique. Pour les plus faibles rayons par exemple, la température à 2 nm lorsqu'une bulle est produite n'augmente que de 100 K pour $R_{\text{np}} = 2$ nm et de 200 K pour $R_{\text{np}} = 5$ nm.

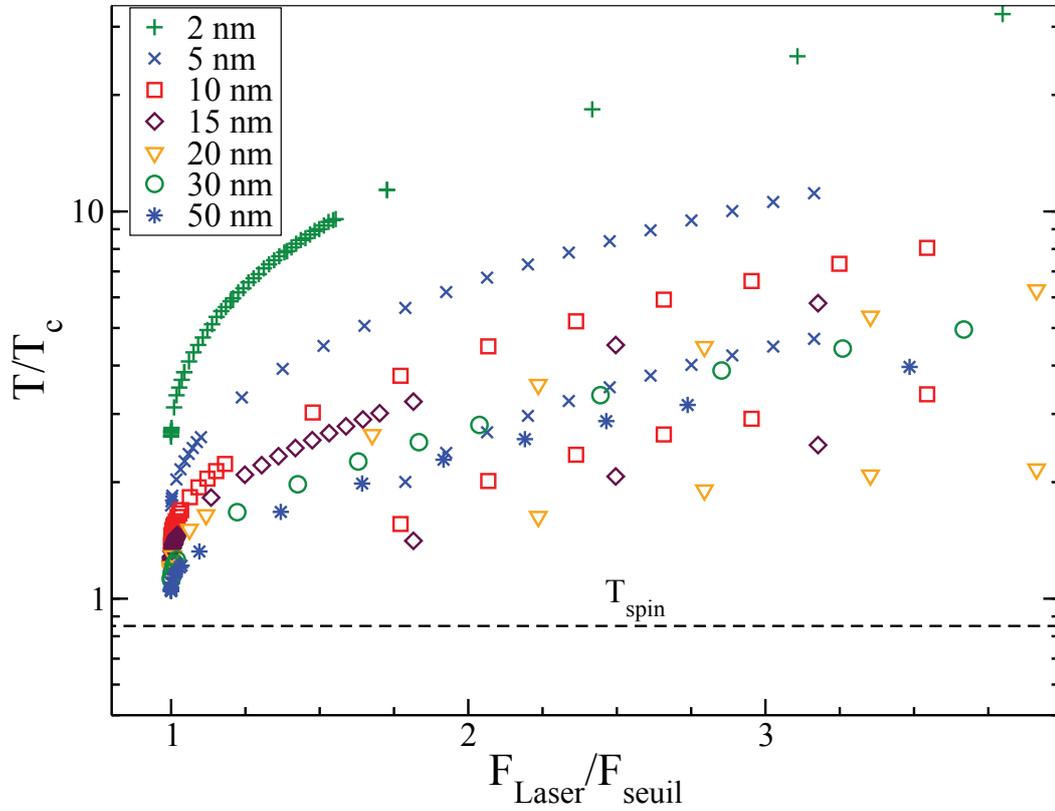


Figure 58: température de la nanoparticule en fonction de la fluence du laser, lorsqu'une nanobulle apparaît.

Discutons à présent plus précisément du critère à retenir pour la vaporisation explosive. Sur la figure 58, on voit clairement que quel que soit le rayon de nanoparticule considéré, la température de la nanoparticule au seuil d'apparition (donc à $F_{\text{laser}}/F_{\text{seuil}} = 1$) est supérieure à la fois à la température critique et à la température spinodale de l'eau. La température de la nanoparticule ne saurait donc pas être considérée comme un critère pour l'ébullition explosive.

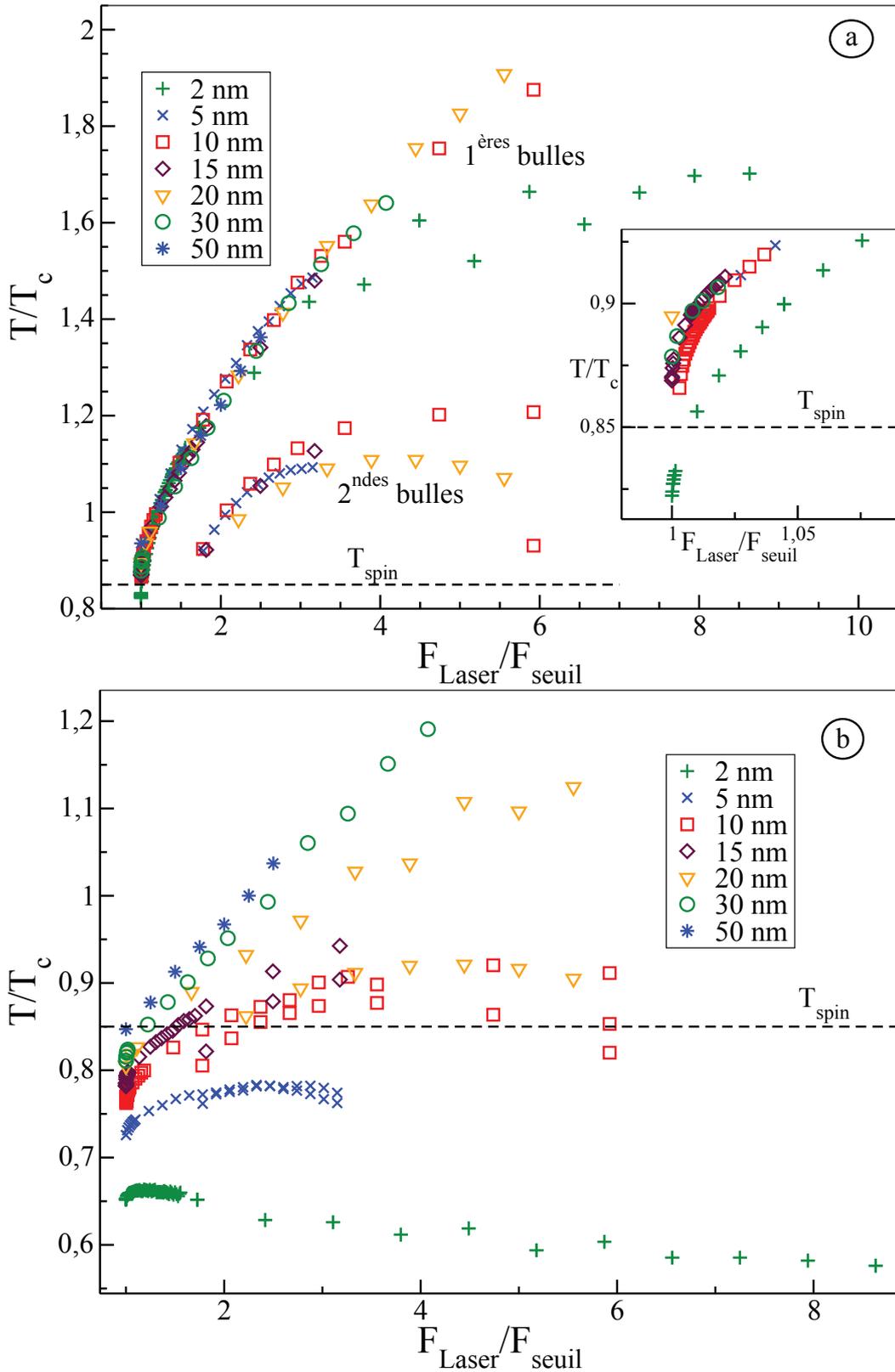


Figure 59: température dans le fluide à une distance 1 nm (a) et 2 nm (b) de la nanoparticule en fonction de la fluence du laser, lorsqu'une nanobulle est produite.

Regardons à présent ce qu'il en est dans l'eau (figures 59). Dans la discussion qui suit dans ce paragraphe, nous nous concentrons sur la fluence seuil ($F_{\text{laser}}/F_{\text{seuil}} = 1$). On voit que la température spinodale est dépassée à une distance 1 nm pour $R_{\text{np}} \geq 5$ nm. Elle n'est franchie à une distance 2 nm que pour $R_{\text{np}} = 50$ nm. La température critique n'est quant à elle jamais franchie au seuil de vaporisation, quel que soit le rayon considéré.

Des observations précédentes, on peut conclure que le critère à retenir pour l'ébullition explosive autour de nanoparticules est le franchissement de la température spinodale à une distance comprise entre 1 nm et 2 nm par rapport à la nanoparticule. Nous allons à présent affiner cette description de l'ébullition explosive en nous intéressant à la distance x_{spin} à laquelle la température spinodale est franchie lorsqu'une nanobulle est générée et aux facteurs expliquant les variations de cette distance.

III.2.1.2 Étude au seuil de vaporisation: $F_{\text{Laser}} = F_{\text{seuil}}$

À partir des résultats de simulation, nous pouvons connaître l'état local du fluide à différents instants. Comme nous l'avons évoqué plus tôt, nous considérons dans le modèle tel que nous l'avons conçu qu'une nanobulle est formée dès lors qu'à une position quelconque dans le fluide la densité décroît jusqu'à la densité critique $\rho_c = 322 \text{ kg/m}^3$. La figure 60 montre un exemple de profils de densité et de température lorsqu'une bulle se forme, à une fluence supérieure à la fluence seuil. Sur cette figure, le gradient de densité à la surface de la nanoparticule est dû au mouillage du fluide décrit dans le modèle par l'équation (37). On y voit également le saut de température à la surface de la nanoparticule, mis en avant par une flèche rouge.

Sur cette figure, nous avons identifié trois distances caractéristiques par rapport à la nanoparticule, x_{vap} , x_{spin} et x_{interf} . Nous allons dans la suite de cette partie étudier leur variation. Soulignons que ces distances sont repérées à l'instant où une bulle est produite, que nous notons t_{vap} . Elles sont définies de la façon suivante:

- $x_{\text{vap}} = r(\rho = \rho_c) - R_{\text{np}}$ est la distance à laquelle la vaporisation se produit en premier lieu. D'après le critère retenu pour le modèle, cette distance repère la position à laquelle la densité égale localement la densité critique.
- $x_{\text{spin}} = r(T = T_{\text{spin}}) - R_{\text{np}}$ est la distance à laquelle la température du fluide est égale à la température spinodale.
- $x_{\text{interf}} = R_b - R_{\text{np}}$ est la distance séparant la nanoparticule de l'interface liquide-vapeur, définie à partir de la densité moyenne à $t = t_{\text{vap}}$.

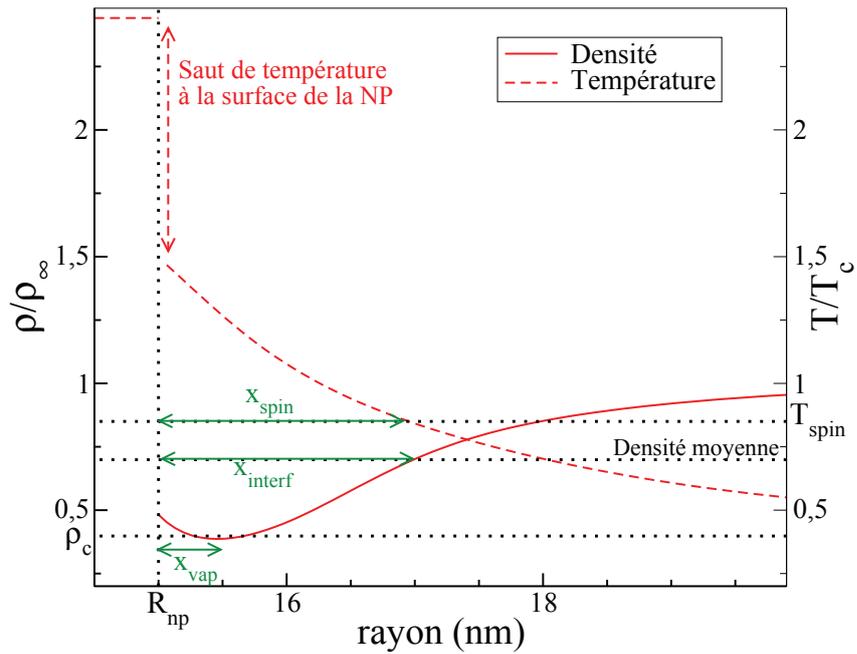


Figure 60: Profils de densité et de température dans le fluide entourant une particule quand une bulle se forme. Sur cette figure $R_{np} = 15$ nm, $\theta = 50^\circ$ et la fluence du laser est $F = 101,25$ J/m². Les lignes en pointillé montrent la température spinodale T_{spin} , la densité critique ρ_c et la densité moyenne dans le fluide. La flèche rouge en tirets sur la gauche souligne la discontinuité du profil de température à la surface de la nanoparticule. Nous avons repéré la position du minimum de densité où le premier point de vapeur apparaît, la position de l'interface liquide-vapeur et la position à laquelle la température spinodale est franchie. Les trois distances correspondantes, par rapport à la nanoparticule, sont notées respectivement x_{vap} , x_{interf} et x_{spin} .

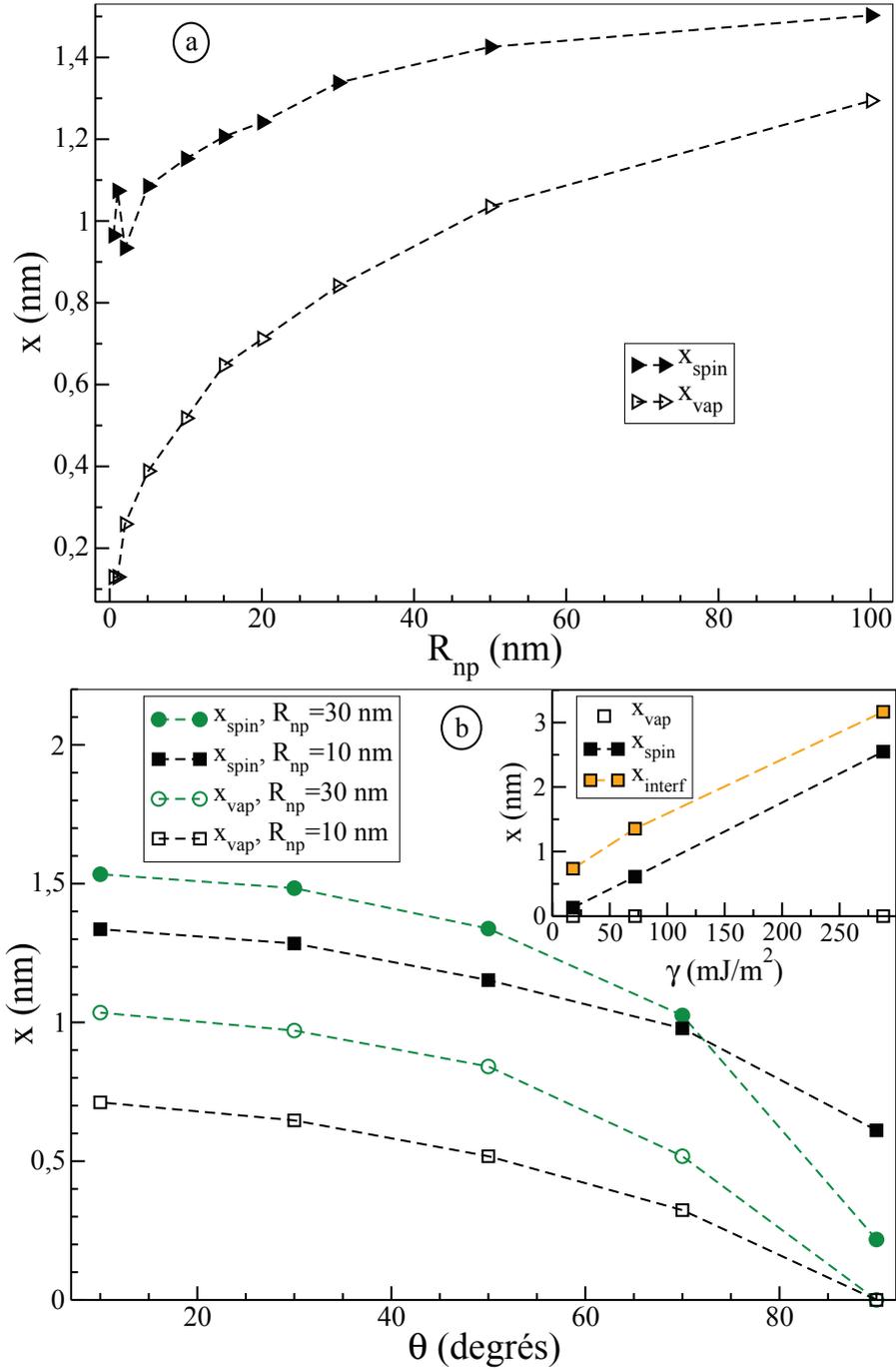


Figure 61: x_{vap} et x_{spin} au seuil de génération ($F_{\text{Laser}} = F_{\text{seuil}}$), en fonction (a) du rayon des nanoparticules pour un angle de contact $\theta = 50^\circ$ et (b) de l'angle de contact pour deux rayons de particules ($R_{\text{np}} = 10$ nm et $R_{\text{np}} = 30$ nm). Les lignes en tirets sont un guide pour l'oeil. L'encart montre l'évolution des distances x_{vap} , x_{spin} et x_{interf} dans le cas $R_{\text{np}} = 10$ nm, $\theta = 90^\circ$ lorsque la tension superficielle γ dans le fluide est artificiellement modifiée.

Étudions tout d'abord la variation de ces distances avec le rayon de la nanoparticule et avec l'angle de contact au seuil de génération des nanobulles, soit à $F_{\text{Laser}} = F_{\text{seuil}}$.

La figure 61 montre que les distances x_{vap} et x_{spin} au seuil d'apparition dépendent du rayon des particules et de l'angle de contact. On remarque en outre que x_{spin} est bien compris entre 1 nm et 2 nm, ce qui conforte les observations issues des figures 59. On constate également, comme cela était immédiatement visible sur l'exemple donné en figure 60, que la vaporisation ne se produit pas au même endroit que le franchissement de la température spinodale. Il y a au moins 0,5 nm entre x_{vap} et x_{spin} quels que soient les rayons considérés sur la figure 61.

Ces deux distances augmentent avec le rayon R_{np} et diminuent lorsque θ augmente. Pour une particule de rayon 10 nm, si la surface de la particule est rendue très hydrophile ($\theta = 10^\circ$), la distance x_{vap} est décalée de 0,07 nm en comparaison avec le cas parfaitement non-mouillant ($\theta = 90^\circ$). Pour une particule de rayon 30 nm, cette variation est de 1 nm. L'évolution entre ces deux extrêmes est monotone. La variation de x_{vap} et x_{spin} avec le rayon des particules et l'angle de contact ne peut pas être modélisée de manière simple, compte tenu du grand nombre d'effets qui peuvent l'influencer. Nous pouvons cependant donner quelques éléments quantitatifs qui expliquent cette variation.

Pour comprendre comment le rayon de la nanoparticule affecte la distance x_{vap} , nous nous référons en premier lieu aux profils de densité dans le fluide avant le pulse laser, présentés sur la figure 62. Sur cette figure nous voyons que le profil d'équilibre à la surface de la particule dépend de son rayon. Plus précisément, pour un angle de contact donné ($\theta = 50^\circ$ sur la figure 62), la densité en surface est plus faible pour les plus petites particules. Ceci est dû à la compétition entre l'interaction fluide-particule et la compressibilité du fluide, la première étant fixée par le gradient de densité à l'interface décrit par l'équation (37). La même observation s'applique quand une nanobulle est produite. L'accommodation du profil de densité résulte en une augmentation de x_{vap} avec le rayon de la particule.

Augmenter l'intensité de l'interaction fluide-particule caractérisée par Φ_1 dans l'équation (37) entraîne des gradients de densité plus importants, ce qui explique que x_{vap} augmente avec la mouillabilité, donc pour les plus faibles angles de contact. Une preuve supplémentaire de cet effet est apportée par la figure 61 sur laquelle on voit que dans le cas parfaitement non-mouillant $\Phi_1 = 0$ ($\theta = 90^\circ$), x_{vap} est identique indépendamment de la taille des nanoparticules.

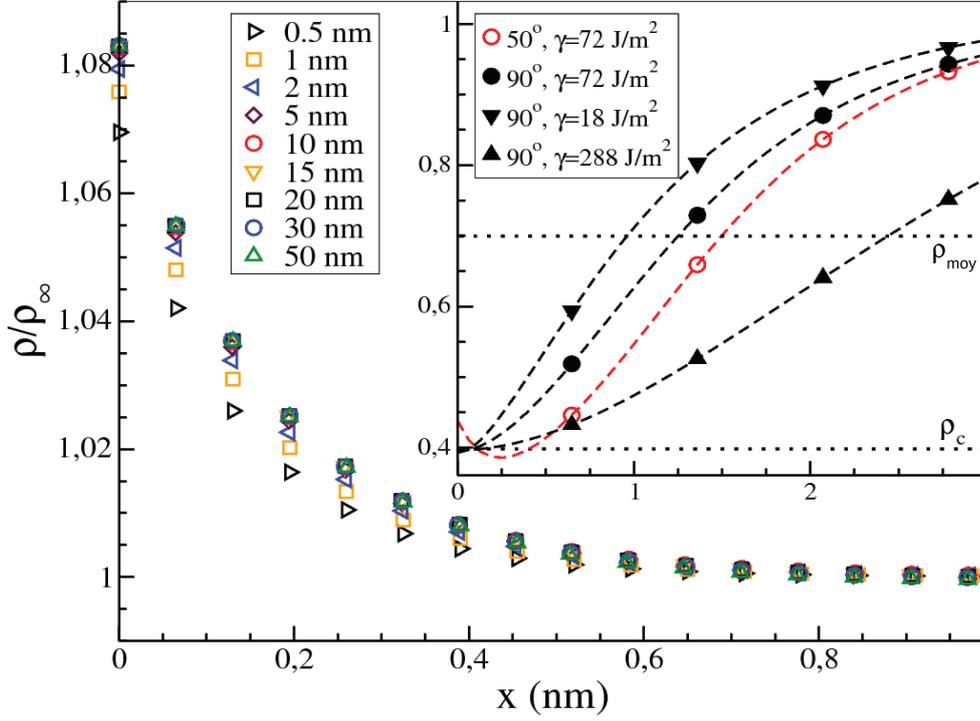


Figure 62: Profils de densité dans l'eau à proximité de la nanoparticule à l'équilibre, avant le chauffage par le pulse laser. L'encart montre des profils de densité à la vaporisation autour d'une particule de rayon 10 nm après un pulse laser de fluence $F = 271 \text{ J/m}^2$, dans le cas $\theta = 50^\circ$ (cercles rouges) et pour différentes valeurs de la tension superficielle dans le cas $\theta = 90^\circ$ (symboles noirs). Les lignes en pointillés fins correspondent à la densité moyenne ρ_{moy} et à la densité critique ρ_c .

La position à laquelle la température spinodale est franchie est plus difficile à comprendre. Intuitivement, nous envisageons une analyse analogue à celle proposée ci-dessus et reliant x_{vap} aux profils de densité. Ainsi, le gradient de température à la surface de la nanoparticule est contrôlé par la conductance d'interface G comme décrit par l'équation (38) page 69. Dans le modèle, cette dernière joue pour la température un rôle analogue au potentiel ϕ_1 pour la densité dans l'implémentation des effets de surface (voir l'équation (37)). La conductance G augmente avec l'hydrophilicité de la particule selon une loi en $1 + \cos(\theta)$ [76, 82]. Nous nous attendrions donc à ce que la distance x_{spin} diminue pour les gradients de température les plus forts, donc pour les angles de contact les plus faibles, or cette analyse est contredite par les résultats des simulations comme le montre la figure 61.

Cette même figure montre que la distance entre x_{spin} et x_{vap} reste approximativement constante quand θ varie, avec une légère diminution aux grands angles de contact pour une particule de rayon 30 nm. De plus, l'encart de cette figure souligne une variation

similaire de x_{spin} et x_{interf} lorsque la tension de surface est artificiellement modifiée¹. Sur cet encart, l'angle de contact est pris nul, de sorte à s'affranchir des interactions fluide-particule. Modifier la tension de surface est une manière d'étudier l'effet des longueurs interfaciales caractéristiques, dont on peut voir qu'elles agissent sur la position du franchissement de la température spinodale. Multiplier γ par 4 déplace la position de l'interface liquide-vapeur de plus d'un nanomètre vers le liquide, comme le montre l'encart de la figure 62; diviser γ par 4 a l'effet inverse, l'interface se rapprochant de la particule d'environ 0,25 nm.

Il semble donc que le franchissement de la température spinodale, au seuil de vaporisation, doive se faire à une distance proche de la position de l'interface liquide-vapeur nouvellement formée, cette dernière dépendant également du rayon de la nanoparticule pour $\theta \neq 90^\circ$. Ceci peut se comprendre comme la nécessité pour le noyau de vapeur de trouver à l'interface avec le liquide une pression favorisant sa croissance. Dès que la vaporisation a lieu, la conductance thermique G diminue fortement et la vapeur se refroidit très vite, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent. Si la différence de pression entre la vapeur et le liquide n'est pas assez importante, la bulle s'effondre immédiatement. Or, aux faibles fluences, la pression dans la vapeur est faible, il faut donc que la pression dans le liquide soit également diminuée, ce qui se produit à $T = T_{\text{spin}}$.

En conclusion de ce qui vient d'être dit, nous pouvons comprendre l'influence de θ et R_{np} sur la distance x_{spin} de la façon suivante: un angle de contact plus faible entraîne des gradients de densité à l'interface plus forts, qui repoussent la position du minimum de densité et translatent d'autant la position de l'interface liquide-vapeur. De même, augmenter le rayon de la particule entraîne des largeurs interfaciales plus importantes et repousse le franchissement de la température spinodale vers le fluide.

III.2.1.3 Étude au-delà du seuil: $F_{\text{Laser}} \geq F_{\text{seuil}}$

Pour que cette étude soit complète, il nous faut mentionner l'évolution de x_{vap} et x_{spin} lorsque la fluence du laser est supérieure à la fluence seuil. Les figures 63 et 64 montrent cette évolution. La première figure présente le cas de divers rayons de particule et la seconde l'influence de l'angle de contact, lorsqu'un pulse femtoseconde est employé.

Pour tous les rayons et angles de contact considérés, la distance à laquelle la vaporisation se produit diminue lorsque la fluence du laser augmente, tandis que la distance à laquelle le franchissement de la température spinodale se produit augmente. L'évolution de x_{vap} semble suivre une allure identique pour tous les cas considérés. La température et la pression dans le fluide entourant la particule augmentant avec la fluence, la chute de x_{vap} peut se comprendre comme une conséquence des gradients de pression plus im-

¹On entend par modification artificielle de la tension superficielle une variation du paramètre w de l'équation (22), tous les autres paramètres restant inchangés. En pratique nous utilisons les valeurs $w' = 16w$ et $w' = w/16$, qui donnent des tensions superficielles $\gamma' = 4\gamma$ et $\gamma' = \gamma/4$ respectivement, γ étant la tension superficielle de l'eau à 300 K.

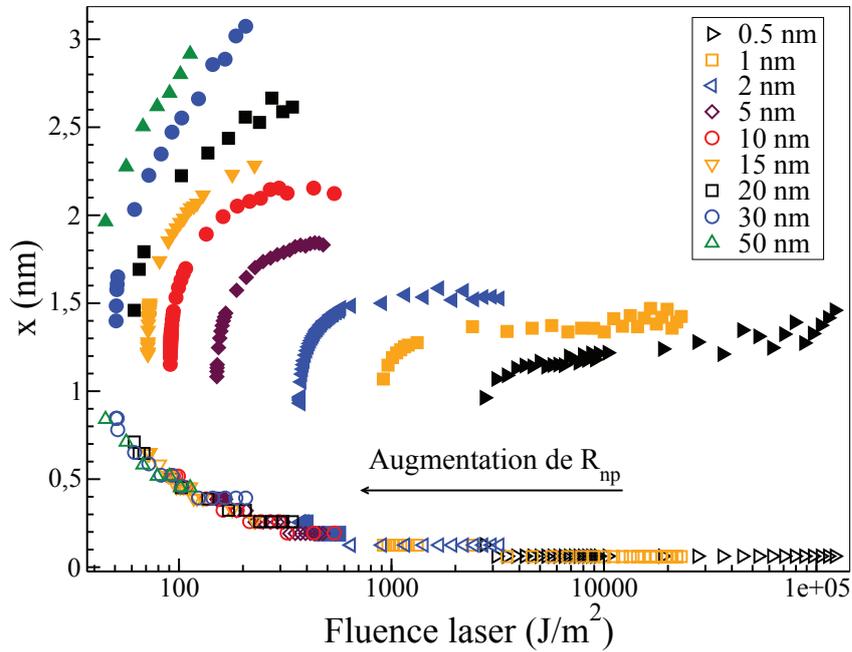


Figure 63: Distance de la particule à laquelle la densité est minimum x_{vap} (symboles vides) et à laquelle le fluide est à la température spinodale x_{spin} (symboles pleins), quand la vaporisation a lieu. L'axe des abscisses montre la fluence du laser femtoseconde.

portants qui contrebalancent la compressibilité du fluide.

Si l'on considère à présent l'évolution de x_{spin} , la pression dans la vapeur nouvellement formée augmentant avec la fluence du laser, il n'est plus nécessaire que la pression à l'interface liquide-vapeur soit celle du liquide à l'équilibre pour que la bulle puisse croître. Le gradient de pression est confiné dans une région suffisamment proche de la particule pour que la différence de pression entre la vapeur et le liquide permette l'ébullition explosive. L'augmentation de x_{spin} avec la fluence est une conséquence des gradients de température plus importants dans le fluide, qui résultent en une diffusion thermique au sein du fluide sur de plus longues distances. Ceci est visible notamment sur la figure 64: lorsque le mouillage diminue ($\theta \rightarrow 90^\circ$), le transfert thermique vers le fluide est moins efficace et celui-ci est chauffé sur des distances moindres. La figure 65 permet de confirmer que lorsqu'une bulle apparaît aux fortes fluences, la température spinodale est franchie à des distances bien supérieures à celle séparant la particule de l'interface liquide-vapeur. On voit ainsi sur cette figure que près de la fluence seuil $x_{\text{spin}} < x_{\text{interf}}$ alors qu'aux fortes fluences $x_{\text{spin}} > x_{\text{interf}}$.

Les conséquences de ces forts gradients de température et de pression dans le fluide sont cependant atténuées par la très forte diminution du temps d'apparition t_{vap} des

nanobulles, comme le montre la figure 66. Sur cette figure, on peut voir également le rôle joué par la conductance d'interface G . Ainsi, prendre une conductance thermique infinie (donc une résistance nulle au transfert énergétique de la particule vers le fluide) conduit à une chute brutale du temps d'apparition. Nous reviendrons plus en détail sur ces observations dans la partie dédiée à l'énergie. Soulignons simplement que l'augmentation de la fluence a deux conséquences notables:

- La température augmente à la surface de la nanoparticule, favorisant la diffusion dans le fluide sur de plus longues distances.
- Le temps d'apparition diminue, limitant la distance sur laquelle peut se produire la diffusion.

Ces deux effets antagonistes expliquent la forte augmentation de x_{spin} près du seuil, puis la saturation de cette augmentation. L'évolution de t_{vap} pour les plus larges particules étant plus lente que pour les particules de faible rayon, la saturation de x_{spin} n'est pas atteinte pour ces larges particules, comme le montre la figure 63.

La variation de x_{spin} avec la fluence peut être quantifiée en écrivant:

$$\Delta x_{\text{spin}} = \frac{x_{\text{spin}}(F \rightarrow \infty) - x_{\text{spin}}(F_{\text{seuil}})}{R_{\text{np}}} \quad (75)$$

La valeur de Δx_{spin} ainsi obtenue est inférieure à 6% pour les particules de rayon supérieur à 5 nm. Cette variation est suffisamment petite pour conserver la valeur $x_{\text{spin}}(F_{\text{seuil}})$ comme référence pour des études ultérieures, indépendamment de la fluence.

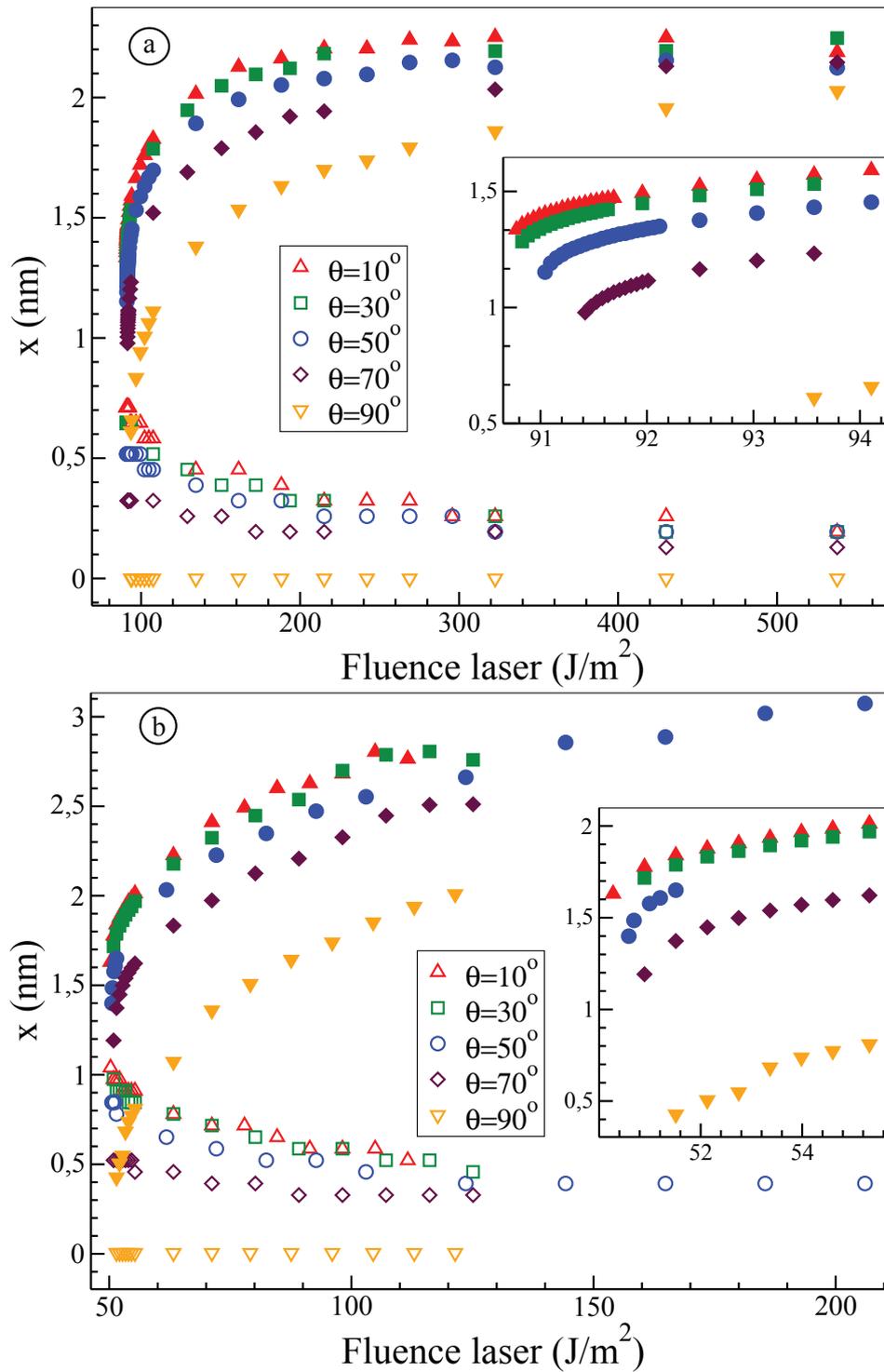


Figure 64: Variation de x_{vap} (symboles vides) et x_{spin} (symboles pleins), en fonction de la fluence du laser femtoseconde. Les différents symboles correspondent à différents angles de contact, variant entre 10° to 90° . Ici $R_{np} = 10$ nm (a) et $R_{np} = 30$ nm (b). Les encarts sont une vue plus nette des faibles fluences.

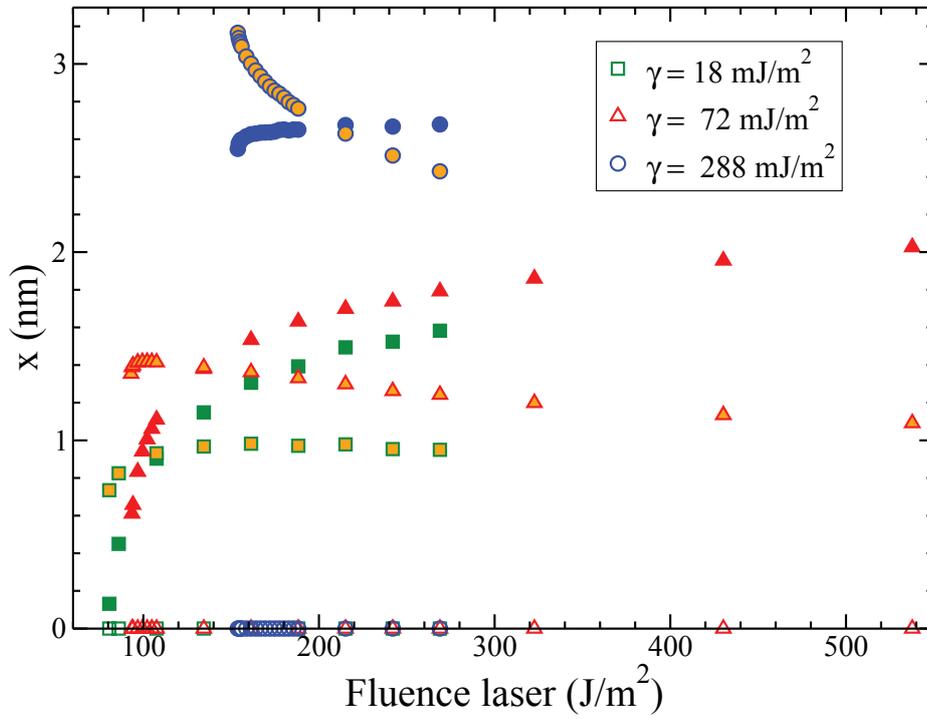


Figure 65: x_{vap} (symboles vides), x_{spin} (symboles pleins sombres) et x_{interf} (symboles pleins clairs) quand l'ébullition explosive se produit, en fonction de la fluence du laser. Ici $R_{\text{np}} = 10 \text{ nm}$, $\theta = 90^\circ$, et les différents symboles correspondent à différentes valeurs de la tension de surface.

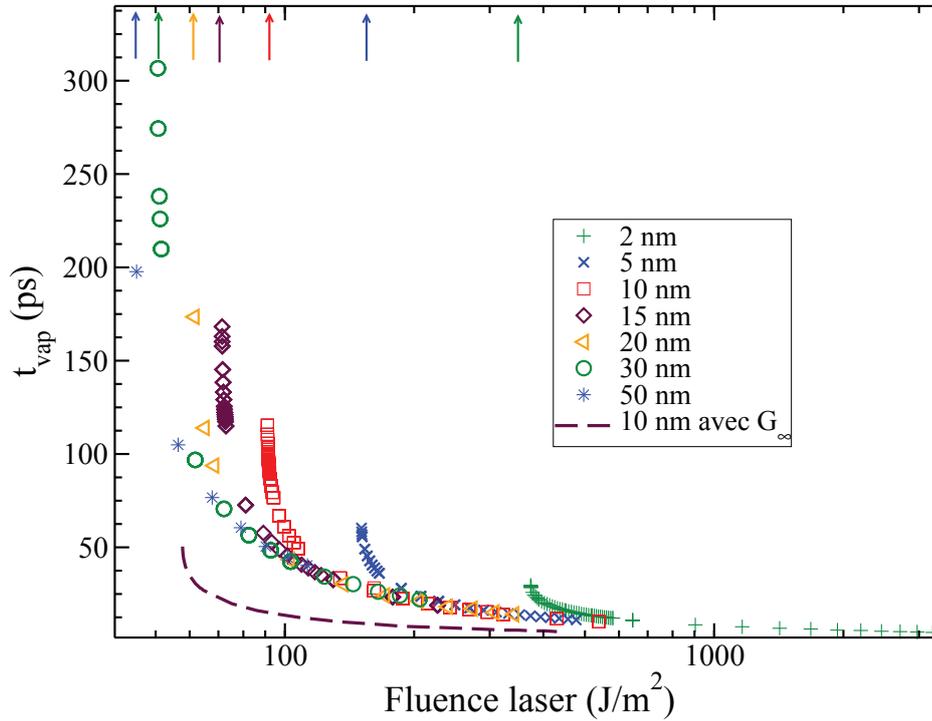


Figure 66: Temps d'apparition t_{vap} de la première bulle. Les flèches montrent les seuils d'apparition. La ligne en tirets correspond à une simulation effectuée avec une particule de rayon 10 nm et une conductance d'interface infinie.

Pour finir, nous cherchons à savoir si le critère que nous avons établi pour l'ébullition explosive est spécifique aux pulses ultra-courts pour lesquels le raisonnement ci-dessus a été mené. Pour cela, nous comparons l'évolution de x_{spin} avec la fluence pour un pulse femtoseconde et pour un pulse de durée 0,5 ns. Les résultats sont présentés sur la figure 67-a.

Sur cette figure, la fourchette de valeurs entre lesquelles varie x_{spin} est identique pour les deux durées de pulse considérées. Dans le cas des pulses longs, on n'observe pas la forte augmentation près du seuil qui apparaît pour les pulses courts. En effet, les particules étant chauffées plus longtemps mais moins intensément, la compétition entre le temps de vaporisation et la diffusion dans le fluide agit différemment. La figure 67-b montre, pour deux rayons de particules différents, comment varie le temps de vaporisation avec la fluence. Les résultats présentés sur cette figure montrent un comportement identique qualitativement quelle que soit la durée du pulse. On y observe en effet une forte diminution de t_{vap} lorsque la fluence du laser augmente pour un pulse de durée 0,5 ns et pour un pulse femtoseconde.

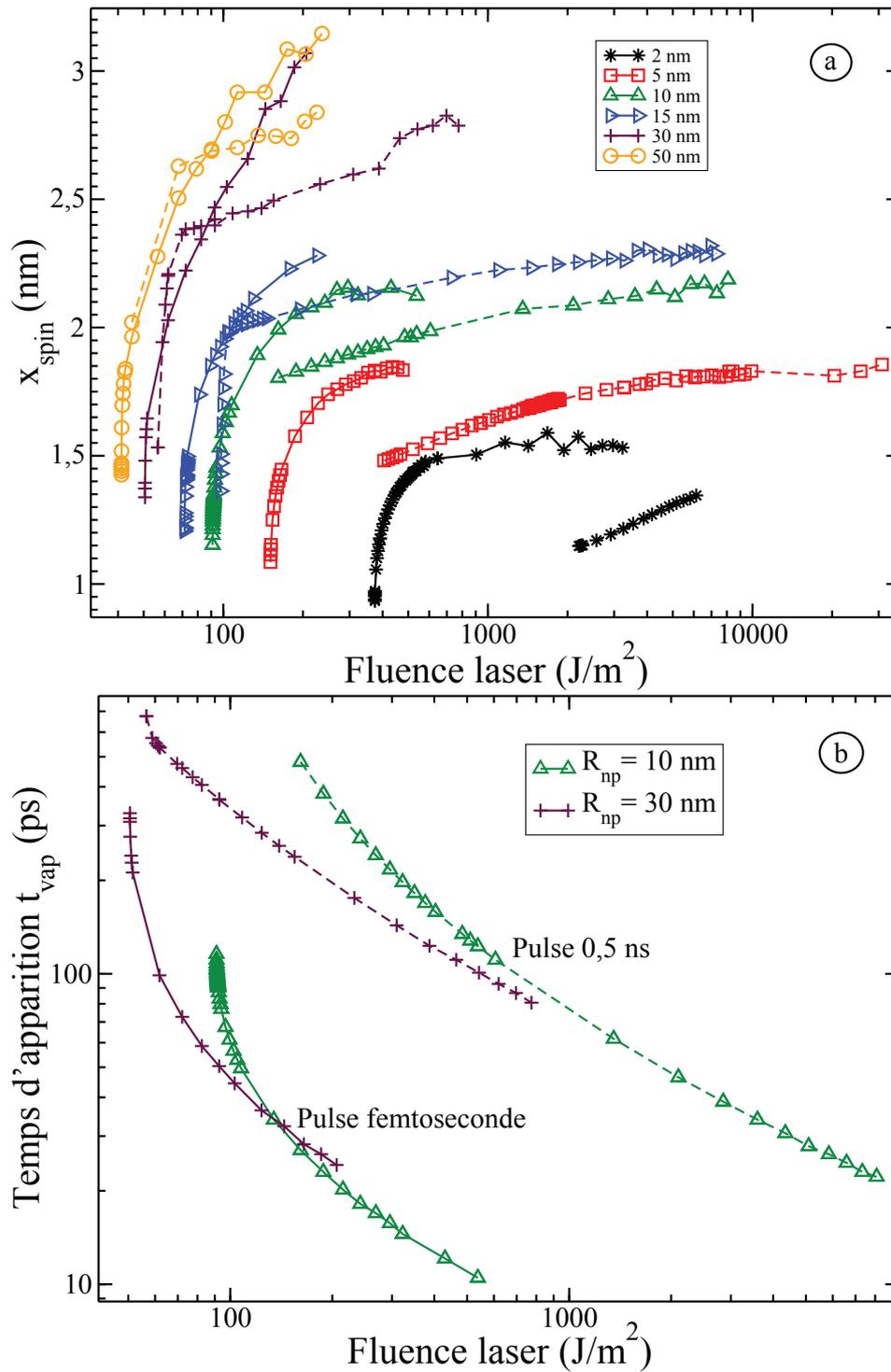


Figure 67: Variation de x_{spin} (a) et de t_{vap} (b) avec la fluence laser, pour un pulse femtoseconde (traits pleins) et pour un pulse de durée 0,5 ns (tirets).

III.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

À partir des éléments donnés dans la partie précédente, nous pouvons interpréter l'évolution du seuil de vaporisation avec le rayon des nanoparticules et mettre en comparaison les résultats de simulation avec les observations expérimentales.

Nous avons décrit le critère pour l'ébullition explosive comme étant de nature purement thermique. Ce faisant, nous pouvons simplifier notre modèle afin de le rendre plus rapide à l'exécution, comme nous allons le voir à présent. Le modèle purement diffusif ainsi construit permet de décrire la génération des nanobulles. En outre, il offre l'opportunité de simuler l'effet de phénomènes dont nous ne tenions pas compte jusqu'à maintenant, à commencer par la fusion possible des particules.

III.2.2.1 Modèle purement diffusif

En reprenant l'équation d'évolution de la température (28) et en la simplifiant pour ne tenir compte que des effets diffusifs, nous pouvons écrire, dans le fluide:

$$\begin{aligned} m\rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) &= \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} \\ \vec{J}_{th} &= \lambda \vec{\nabla} T \end{aligned} \quad (76)$$

Dans ce modèle, les valeurs de λ , $m\rho$ et c_v sont celles de l'eau liquide à 300 K, données dans le tableau 3. Si le modèle décrit par l'équation (76) ne permet pas de décrire l'état thermodynamique du fluide avant l'apparition d'une bulle ou les changements de phase éventuels, il offre l'opportunité de trouver très rapidement le seuil de vaporisation, grâce au critère de franchissement de la température spinodale.

Pour décrire la nanoparticule, nous reprenons l'équation (42) en ne considérant que le flux thermique d'origine conductive:

$$\begin{aligned} V_{np} C_{np} \frac{dT_{np}}{dt} &= F\sigma_{np} \frac{\Pi(t/t_p)}{t_p} - S_{np}\phi_c - \frac{\Pi(T_f/T_{np})}{\tau_f} \Delta H_f \exp\left(-\frac{t - \tau_f}{\tau_f}\right) \\ \phi_c &= G(T_{np} - T_s) \end{aligned} \quad (77)$$

Le dernier terme de l'équation (77) est une contribution permettant de tenir compte de la fusion éventuelle des nanoparticules. On note $T_f = 1200$ K la température de fusion et $\tau_f = 30$ ps [63] le temps caractéristique de cette fusion. L'enthalpie consommée est notée $\Delta H_f = V_{np} h_f$ avec $h_f = 1,24 \cdot 10^9$ J/m³ pour l'or. La fonction $\Pi(T_f/T_{np})=1$ seulement si la température de la nanoparticule excède la température de fusion T_f et 0 dans le cas contraire.

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, si le temps caractéristique de fusion est de l'ordre de grandeur des durées de pulses étudiées et des temps d'apparition des nanobulles, il n'en est pas de même du temps caractéristique de recristallisation des nanoparticules d'or. D'après les éléments trouvés dans la littérature, ce temps $\tau_{recrist}$

est de l'ordre de 5 ns [63]. Il existe donc une importante séparation des échelles de temps dans le cas d'un pulse femtoseconde:

- $\tau_{\text{recrist}} \simeq 500 t_{\text{pulse}}$
- $\tau_{\text{recrist}} > 10 t_{\text{vap}}$

Ceci signifie qu'une surfusion de la nanoparticule est envisageable: une particule fondue peut refroidir en dessous de la température de fusion T_f avant qu'une nanobulle soit générée, sans que l'enthalpie de fusion soit restituée au système.

À partir du modèle purement diffusif décrit par les équations (76) et (77) nous pouvons définir, pour un rayon de nanoparticule donné:

- La fluence minimum permettant de franchir la température spinodale dans le fluide à une distance 1 nm et 2 nm de la nanoparticule
- La fluence minimum permettant de fondre la nanoparticule

Le franchissement de la température spinodale permet de vérifier de manière indépendante que le critère défini dans la partie précédente pour la génération des nanobulles est valable. La recherche du seuil de fusion des nanoparticules donne une information supplémentaire sur l'état des nanoparticules lorsque l'ébullition explosive se produit. Cette information est essentielle notamment pour comprendre les observations expérimentales.

Dans la suite de ce manuscrit, nous parlerons de code ou modèle hydrodynamique lorsque nous ferons référence au modèle complet décrit par les équations (28). Nous utiliserons l'appellation de code ou modèle diffusif lorsque seule la variation de température est prise en compte, selon les équations (76) et (77). Comparons dans un premier temps les résultats obtenus pour le seuil d'apparition avec chacun de ces modèles et avec les observations expérimentales de Plech et al. [1] et Hashimoto et al. [91], comme représenté sur la figure 68 pour un pulse femtoseconde.

Sur cette figure, nous retrouvons bien les résultats énoncés dans la partie précédente. Si l'on recherche la fluence permettant de franchir la température spinodale à 1 nm et à 2 nm de la particule (lignes en pointillés), on trouve des valeurs identiques aux fluences seuil du code hydrodynamique (cercles noirs).

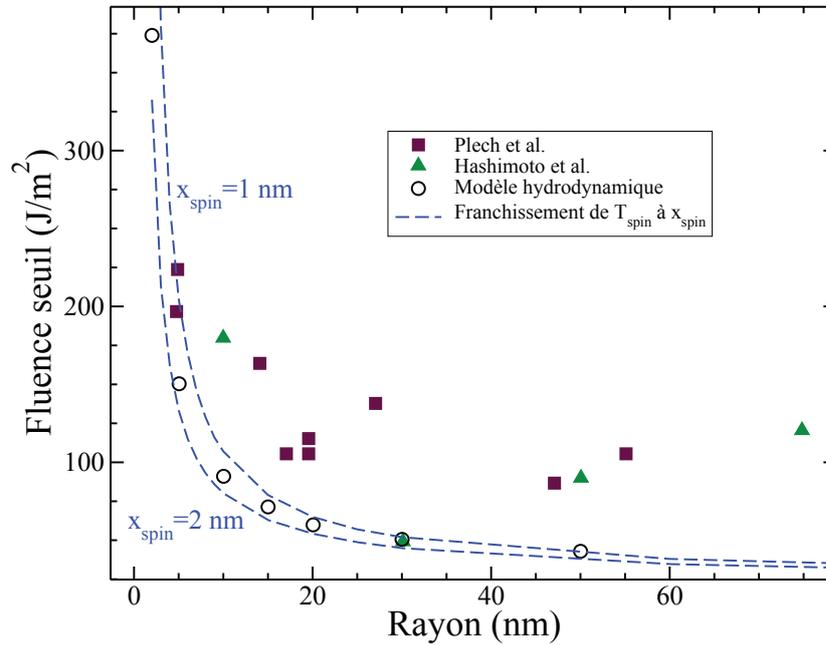


Figure 68: Fluence seuil pour l'ébullition explosive. Les cercles noirs montrent les résultats obtenus avec le modèle hydrodynamique. Les lignes en tiret sont les fluences permettant de franchir la température spinodale à $x_{\text{spin}} = 1$ nm et $x_{\text{spin}} = 2$ nm, obtenues par le modèle diffusif. Les symboles pleins sont les résultats expérimentaux donnés par Plech et al. [1] (carrés violets) et Hashimoto et al. [91] (triangles verts).

On retrouve ainsi les deux régions délimitées par les cercles noirs, l'une dans laquelle des bulles peuvent être observées (au dessus des cercles) et l'autre dans laquelle l'ébullition explosive n'est pas permise (sous les cercles). On trouvera en annexe page 230 une comparaison identique pour un pulse de durée 0,5 ns. Sur les figures suivantes, par souci de lisibilité, nous ne ferons figurer que les résultats du code diffusif avec $x_{\text{spin}} = 2$ nm.

Si les deux jeux de résultats expérimentaux sont bien situés dans la première région, celle où la génération de bulle est permise, ils présentent un écart important avec les seuils obtenus par les modèles hydrodynamique et diffusif (à l'exception d'un point à $R_{\text{np}} = 30$ nm pour les données de Hashimoto et al.). Pour comprendre cet écart, nous nous intéressons à la fusion possible des particules.

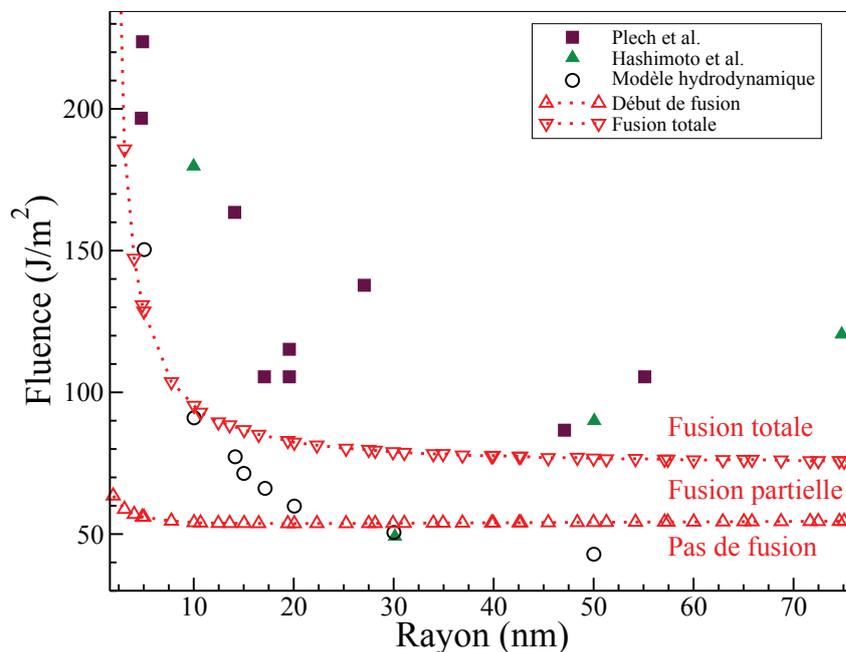


Figure 69: Fluence seuil pour l'ébullition explosive obtenue par le modèle hydrodynamique (cercles noirs) et observée expérimentalement par Plech et al. [1] (carrés violets) et par Hashimoto et al. [91] (triangles verts). Les pointillés avec triangles montrent les seuils de début de fusion et de fusion totale obtenus par le code diffusif.

La figure 69 montre les seuils de fusion et de fusion totale (triangles rouges) obtenus par le modèle diffusif pour un pulse femtoseconde. Entre les deux courbes repérées par des triangles, les particules ne sont que partiellement fondues. Au dessus de ces courbes elles le sont complètement et elles restent intactes en dessous. En comparant ces seuils de fusion avec les seuils de production des bulles données par le code hydrodynamique et avec les résultats expérimentaux, on peut tirer deux conclusions:

- Pour les plus petites particules ($R_{np} \leq 10$ nm) les bulles se forment autour de particules complètement fondues. Pour des tailles médianes ($10 \text{ nm} \leq R_{np} \leq 30$ nm), l'ébullition explosive se produit autour de particules partiellement fondues. Enfin, pour les plus larges particules ($R_{np} \geq 30$ nm), les particules restent intactes au seuil de vaporisation. Notons que le seuil de fusion est décalé vers les petites particules lorsque la durée du pulse augmente (voir annexe page 230).
- Presque tous les seuils observés expérimentalement (symboles pleins) se situent dans la région de fusion totale (au dessus des pointillés rouges). Les bulles observées expérimentalement le sont donc autour de particules totalement fondues. Seule une mesure réalisée par Hashimoto et al. à $R_{np} = 30$ nm se situe dans la région d'absence de fusion.

Nous devons donc, pour décrire les expériences, tenir compte de la fusion des particules. Deux méthodes sont offertes pour cela.

Détermination du seuil avec fusion par le modèle diffusif: Le modèle diffusif donne directement le seuil de vaporisation en prenant en compte la fusion possible des nanoparticules, comme le montre la figure 70-a. Le résultat présenté sur cette figure est obtenu en recherchant la fluence permettant le franchissement de la température spinodale, en tenant compte ou non de la fusion. Quand la fusion est considérée, on observe un décalage du seuil vers les hautes fluences, qui se visualise par le passage des tirets noirs aux tirets rouges.

Cependant, la fusion dans ce cas n'est prise en compte que si la température de la nanoparticule atteint T_f . Par cette méthode on ne peut discuter que de ce qui se passe au seuil, or les résultats expérimentaux explorent une région au-delà du seuil et où la fusion est effective. Il en résulte qu'aux rayons les plus grands ($R_{np} \geq 30$ nm), l'écart entre résultats expérimentaux et numériques reste important. On peut alors expliquer les observations expérimentales à partir des résultats du modèle hydrodynamique.

Détermination directe du seuil en présence de fusion: Il est possible également d'ajouter directement aux fluences seuils du modèle hydrodynamique l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = V_{np} h_m^1$. Ceci définit une nouvelle limite entre les deux régions "bulles observables" et "bulles non-observables" qui se rapproche mais reste en dessous des résultats expérimentaux, comme le montre les cercles rouges sur l'encart de la figure 70-b. La proximité des résultats du modèle hydrodynamique avec les observations de Plech et al. et Hashimoto et al. offre une validation supplémentaire au critère de vaporisation que nous proposons.

Notons en revanche que toute notion de cinétique est absente par cette méthode.

¹Plus précisément, sur la figure 70-b, les cercles rouges sont obtenus en ajoutant la fluence correspondant à l'enthalpie de fusion $\Delta H_f \sigma_{np}$, où σ_{np} est la section efficace d'absorption des particules, dépendant du rayon

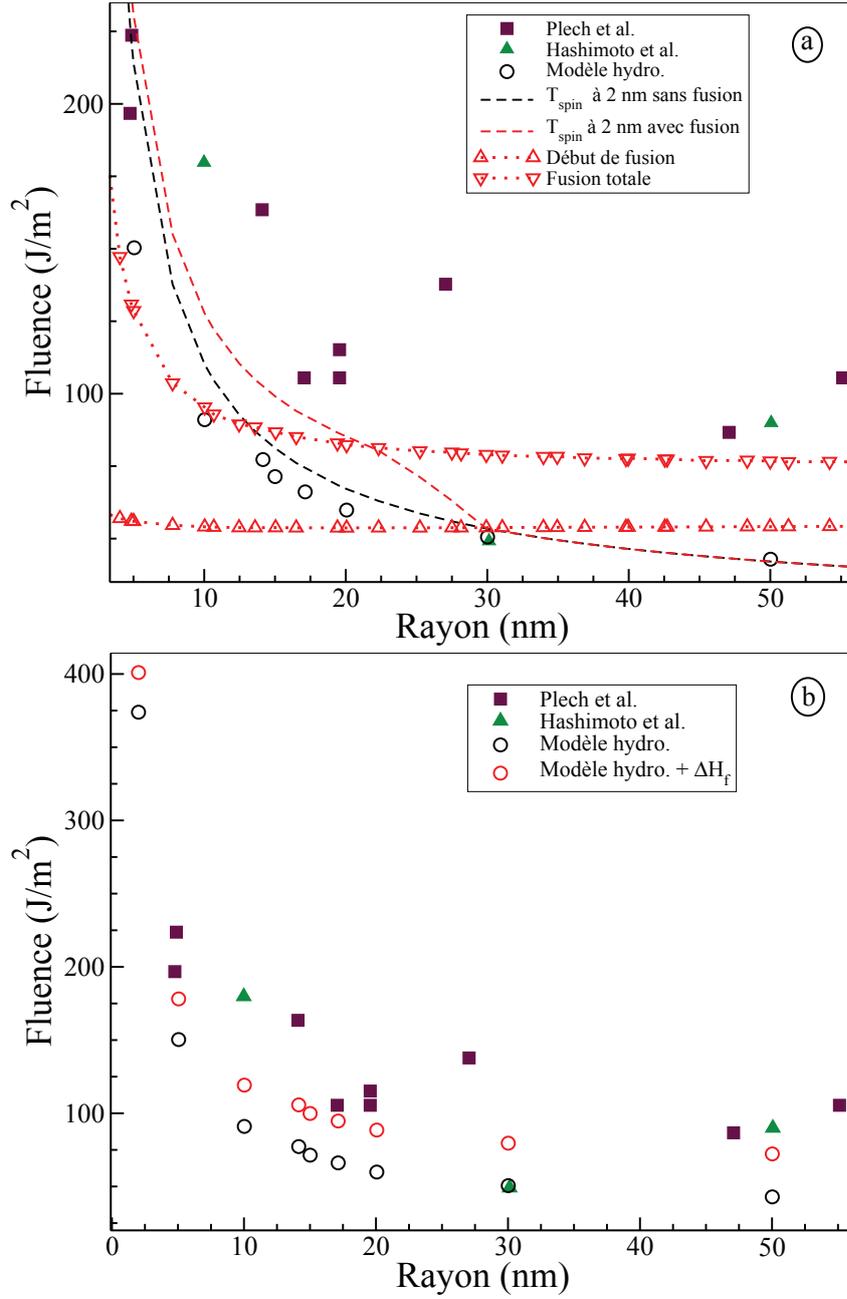


Figure 70: Fluence seuil pour l'ébullition explosive obtenue par le modèle hydrodynamique (cercles noirs) et observée expérimentalement [1, 91] (symboles pleins). (a) Seuils donnés par le modèle diffusif: les pointillés avec triangles montrent les seuils de début de fusion et de fusion totale. Les tirets correspondent au franchissement de la température spinodale, sans (ligne noire) et avec (ligne rouge) prise en compte de la fusion. (b) Seuils donnés par le modèle hydrodynamique: les cercles rouges montrent les seuils obtenus par le modèle hydrodynamique, auxquels on a ajouté l'enthalpie de fusion des particules $\Delta H_f(R_{\text{np}})$.

III.2.2.2 Quelques considérations supplémentaires

Les résultats présentés précédemment permettent de définir un critère pour l'ébullition explosive. Il convient cependant de poser un regard critique sur ces résultats et leur cohérence avec les observations expérimentales.

Notons tout d'abord que nous n'avons tenu compte dans le modèle diffusif que de la fusion des particules. Cependant, pour les plus petites d'entre elles ($R_{np} \leq 5$ nm), la température de vaporisation de l'or peut être atteinte lorsque des pulses courts sont utilisés. Dans ce cas, il est complexe de modéliser le comportement de la particule et son interaction avec le fluide.

Il faut également préciser que les résultats présentés à l'aide des figures 70-a et 70-b concernent des pulses femtosecondes. Le temps de chauffage caractéristique des nanoparticules dans ce cas est de l'ordre de 7 ps, cette durée correspondant au temps du couplage électron-phonon de l'or. Cette valeur constitue la limite inférieure du temps d'apparition t_{vap} pour les plus petites particules aux fluences les plus élevées. Elle est également inférieure au temps caractéristique de la fusion, et a fortiori de la recristallisation. Tous les phénomènes physiques présentés précédemment se déroulent donc une fois le pulse terminé.

Cependant, si l'on utilise des pulses de durée plus importante, il est possible qu'un échauffement important du fluide ou la fusion des particules aient lieu avant la fin du pulse (voir par exemple la figure 67-b). Dans ce cas, la littérature nous enseigne que les interactions particule-laser sont modifiées, ce qui se traduit par la variation de la section efficace d'absorption σ_{np} . Ce qui constitue un avantage expérimental pour la détection des bulles et l'analyse de la structure des nanoparticules s'avère alors une complexité supplémentaire pour l'étude théorique, puisque l'énergie effectivement reçue par la nanoparticule dépend de σ_{np} . Il est alors toujours possible d'évaluer l'effet d'une quantité d'énergie donnée sur le système, mais il est nécessaire de relier cette quantité d'énergie à celle fournie par le laser en tenant compte de l'interaction modifiée par la fusion des particules ou l'échauffement du fluide. Cette complexité dépasse l'étude présentée dans ce manuscrit.

Enfin, comme on le voit sur les figure 70, les résultats expérimentaux de Plech et al. présentent une très forte dispersion. Ceci peut être dû à la précision des méthodes de détection, mais aussi à la dispersion en taille des nanoparticules employées. Les mesures tirées de [1] présentées sur les figures 70 correspondent à des solutions de nanoparticules avec une dispersion en taille de l'ordre de 15% (voir figure 71). Dans ces conditions, il est fort possible qu'une bulle soit produite autour d'une particule de rayon supérieur au rayon moyen dans la solution. Si l'on considère la très forte pente de la courbe $F_{seuil} = f(R_{np})$, ceci peut induire une augmentation importante de la fluence seuil mesurée.

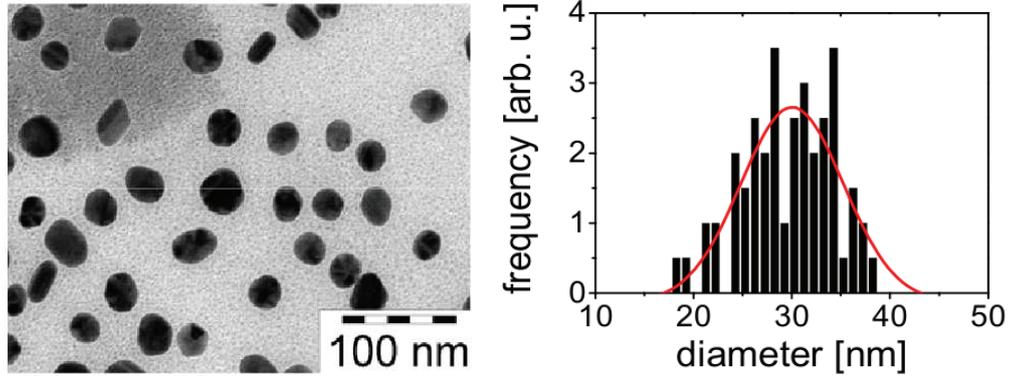


Figure 71: Observation par microscopie électronique à transmission d’une solution de nanoparticules de diamètre moyen 29 nm utilisées pour obtenir des nanobulles et diagramme de répartition des tailles. Figures extraites de [1].

III.3 Étude énergétique

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant la taille maximale des bulles formées en variant la fluence du laser. Nous nous intéresserons au cas des pulses femtoseconde et nous verrons comment un bilan énergétique permet de distinguer deux régimes de génération des nanobulles. Nous évoquerons ensuite le cas des pulses longs lorsque sera abordée l’influence du flux balistique et son origine physique, qui s’exprime à travers le coefficient d’accomodation α .

III.3.1 Étude des pulses femtoseconde

Dans cette section, notre but est de déterminer le devenir de l’énergie initialement injectée dans la nanoparticule à l’aide du pulse laser femtoseconde et d’évaluer un rendement à partir de l’énergie effectivement utilisée par la nanobulle pour assurer sa croissance. Notre intérêt se porte plus particulièrement sur la taille maximum des bulles à laquelle on peut associer un travail proportionnel au volume maximum $V_{b,\max}$. Ce volume maximum est donc un indicateur de l’énergie utile, c’est à dire effectivement utilisée par le fluide pour faire croître une bulle.

Donnons dans un premier temps le volume maximum des bulles obtenu en fonction de la fluence du laser femtoseconde, pour différentes valeurs du rayon de la nanoparticule, comme représenté sur la figure 72. Ce volume ne prend en compte que l’espace occupé par la vapeur lorsque la bulle est à son rayon maximum, soit:

$$V_{b,\max} = \frac{4}{3}\pi (R_{b,\max}^3 - R_{np}^3) \quad (78)$$

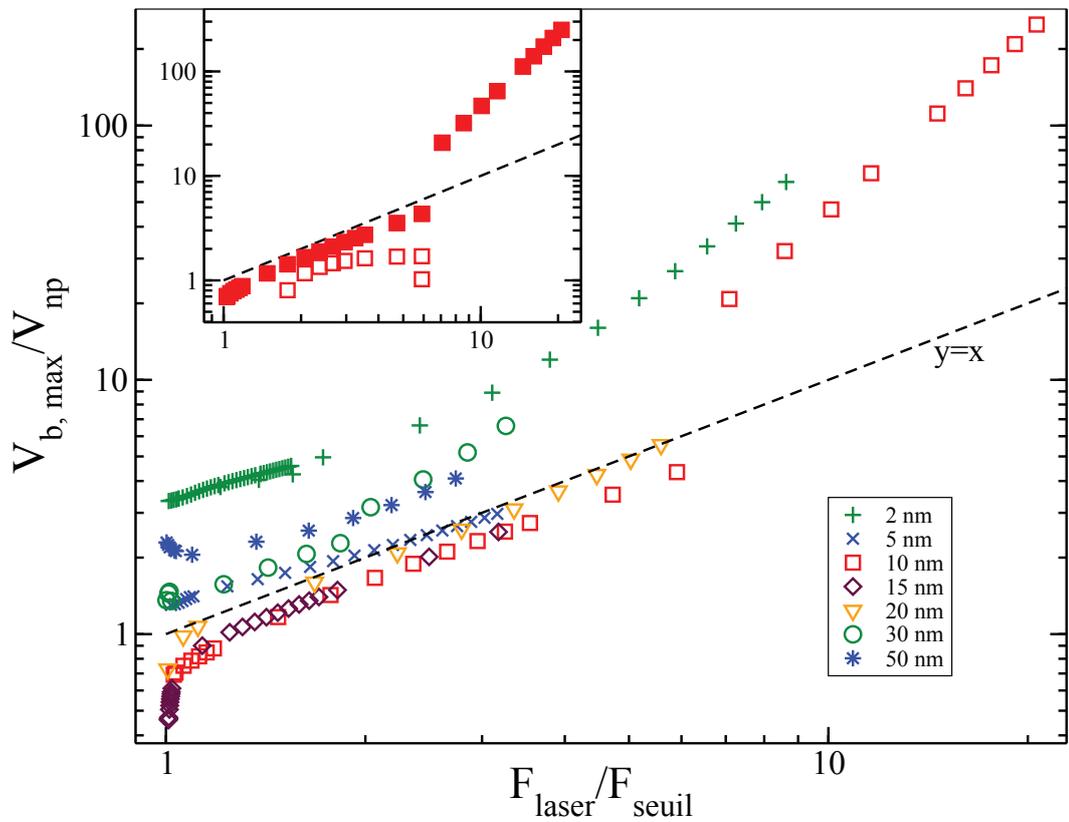


Figure 72: Volume maximum des nanobulles formées avec un pulse femtoseconde. Pour plus de clarté, si plusieurs bulles sont formées successivement, seul le volume de la première est représenté. L'encart montre l'ensemble des bulles produites dans le cas $R_{np} = 10$ nm, le rayon maximum diminuant avec l'ordre d'apparition. Sur cet encart les premières bulles produites sont représentées par des symboles pleins.

La figure 72 montre que plus la fluence est élevée, donc plus l'énergie transmise à la particule est importante, plus une bulle de volume important est produite. Ce volume augmente avec la taille des nanoparticules. Sur cette figure, seul le volume de la première bulle produite dans chaque cas est représenté, les bulles produites après l'effondrement de la première étant, le cas échéant, de rayon maximum plus petit. Les bulles secondaires pour le cas $R_{np} = 10$ nm figurent sur l'encart de la figure 72. On y distingue trois régions successives délimitées par la fluence. Aux faibles fluences, près du seuil, une bulle unique est produite et la variation du volume maximum avec la fluence est forte. Dans une seconde région, deux voire trois bulles successives sont générées. Pour la première d'entre elles, le volume maximum atteint augmente linéairement avec la fluence en suivant une pente modérée. Enfin, aux plus fortes fluences, on retrouve un régime à une bulle. La rupture de pente entre les deux dernières régions est très brutale. On la retrouve pour les autres rayons de particule sur la figure 72, indépendamment

du nombre de bulles formées. Nous allons dans ce qui suit donner des éléments pour comprendre ces différents régimes de production des nanobulles.

III.3.1.1 Bilan énergétique

Comme nous l'avons mentionné, le volume maximum des bulles augmente avec la fluence du laser. Ce résultat intuitif ne suppose cependant pas que le rendement de la conversion énergétique augmente de manière continue avec la fluence. En effet, avant que l'énergie lumineuse du laser ne soit convertie en énergie mécanique pour la croissance de la bulle, elle sert à chauffer la nanoparticule puis le liquide. Ces différents processus ont chacun un temps caractéristique qui influe sur l'efficacité de la conversion énergétique. Dans la suite de cette partie, nous nous concentrerons sur le cas d'une particule de rayon 10 nm et sur la première bulle produite.

La figure 73 montre le bilan énergétique lorsque l'ébullition explosive se produit et lorsque la nanobulle atteint son rayon maximum. Sur cette figure, nous donnons:

- L'énergie E_{np} contenue dans la particule lorsque la bulle apparaît (à t_{vap}) et lorsqu'elle atteint son rayon maximum (à t_{max}).
- L'énergie totale E_{fluide} transmise au fluide à t_{vap} .
- L'énergie $E_{2\text{nm}}$ contenue dans une coquille d'épaisseur 2 nm autour de la particule à t_{vap} .
- L'énergie $E_{\text{croissance}} = E_{\text{np}}(t_{\text{max}}) - E_{\text{np}}(t_{\text{vap}})$ transmise par la particule au fluide durant la croissance de la bulle.

Ces grandeurs sont définies, à un instant $t \leq t_{\text{vap}}$, par:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{np}}(t) &= C_{\text{np}} V_{\text{np}} (T_{\text{np}}(t) - T_{\infty}) & (79) \\
 E_{\text{fluide}}(t) &= \int_0^t S_{\text{np}} \phi_c(t') dt' \\
 E_{2\text{nm}}(t) &= 4\pi \int_{R_{\text{np}}}^{R_{\text{np}}+2\text{nm}} \int_0^t \vec{J}_{\text{th}}(\vec{r}', t') \cdot \vec{n} r'^2 dt' dr'
 \end{aligned}$$

où \vec{n} est un vecteur unitaire orienté vers le fluide.

La figure 73 permet de constater que l'énergie contenue dans la nanoparticule lorsque l'ébullition explosive a lieu augmente avec la fluence. L'énergie transmise au fluide entre le début du pulse et la vaporisation décroît jusqu'à un minimum à $F = 150 \text{ J/m}^2$ puis augmente à nouveau. La grande majorité de l'énergie reste cependant stockée dans la nanoparticule. Lorsque la fluence croît, une plus grande part de cette énergie est restituée au fluide lors de sa croissance, majoritairement à travers le flux balistique.

Si l'on compare l'énergie cédée au fluide à la vaporisation et l'énergie effectivement présente dans une coquille de 2 nm d'épaisseur, on constate que ces deux courbes se rapprochent à mesure que la fluence du laser augmente. Ceci signifie qu'aux faibles

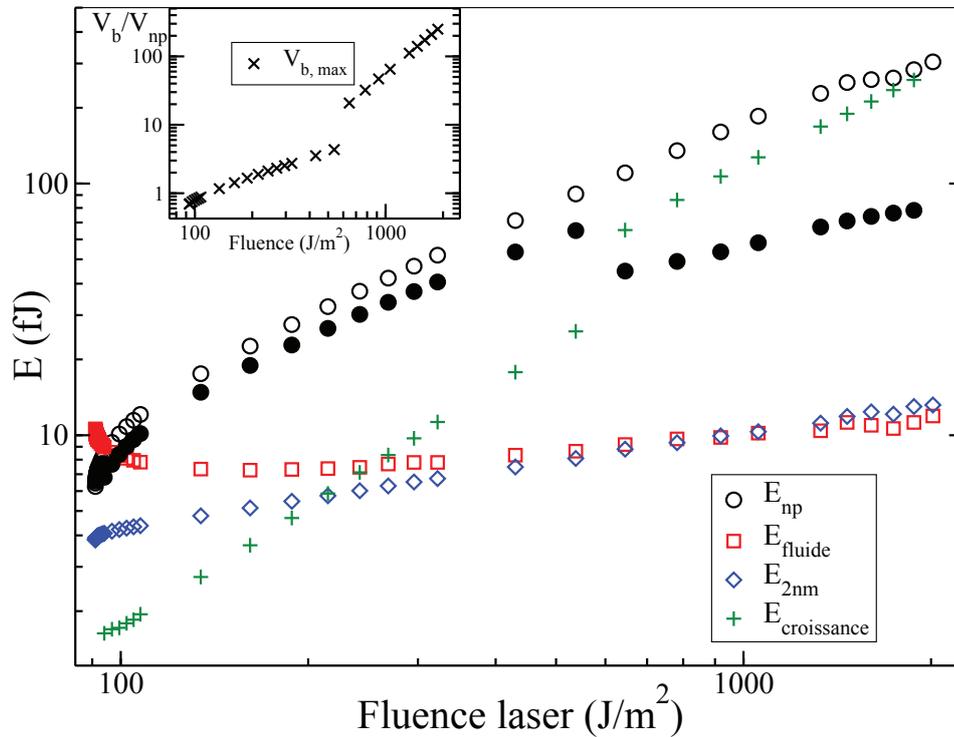


Figure 73: Bilan d'énergie pour une particule de rayon 10 nm chauffée par un pulse femtoseconde. Les énergies E_{np} , E_{fluide} et E_{2nm} sont calculées selon les équations (79) à t_{vap} (symboles ouverts) et le cas échéant à t_{max} (symboles pleins). L'énergie transmise au fluide pendant la croissance $E_{croissance}$ est calculée entre ces deux instants. L'encart montre le volume maximum des bulles en fonction de la fluence. Seule la première bulle produite pour chaque fluence est considérée ici.

fluences, une grande partie de l'énergie cédée au fluide diffuse loin de la nanoparticule. Cette énergie n'est donc pas utilisée pour la vaporisation et la croissance ultérieure de la nanobulle. À partir de ces remarques, nous pouvons identifier trois régimes sur la figure 73 comme nous l'avons fait sur la figure 72:

- $F \leq 150 \text{ J/m}^2$: de petites bulles sont produites, très peu d'énergie est cédée par la particule lors de la croissance. Une grande partie de l'énergie cédée au fluide diffuse loin de la nanoparticule et est "perdue" pour la vaporisation. Il s'agit d'un régime de pertes.
- $F \geq 150 \text{ J/m}^2$: le volume des bulles augmente linéairement avec la fluence du laser¹, ainsi que l'énergie cédée au fluide, comme le montre la figure 102 (en

¹Notons ici une contradiction avec Lapotko et al. qui supposent a priori que c'est le diamètre maximal des bulles qui est proportionnel à la fluence du laser [30].

annexe page 231). Le confinement énergétique devient plus important. Il s'agit d'un régime efficace.

- $F \geq 600 \text{ J/m}^2$: un troisième processus devient prépondérant. L'énergie transmise lors de la croissance sous forme d'un flux balistique devient suffisamment conséquente pour provoquer une rupture brutale dans l'évolution du volume de la bulle avec la fluence. On pourra parler de régime balistique.

Soulignons qu'il n'y a pas d'opposition entre les deux derniers régimes évoqués. Si l'on ne prenait pas en compte le flux balistique ou toute autre forme de transfert thermique après la vaporisation, le régime efficace se prolongerait aux plus hautes fluences. Les deux canaux énergétiques, conductif et balistique, qui aboutissent respectivement aux énergies E_{fluide} et $E_{\text{croissance}}$, sont en effet complètement dissociés. Comme nous l'évoquerons dans la dernière partie de ce chapitre (voir page 149), le coefficient $\alpha = 0, 1$ qui a amené les résultats donnés jusqu'ici est surestimé. L'importance du flux balistique est donc surestimée. Les conclusions n'en sont pas pour autant modifiées sur le plan qualitatif.

Nous allons à présent nous concentrer sur les régimes aux faibles et moyennes fluences.

III.3.1.2 Régime de perte et régime efficace

La variation de l'énergie transmise au fluide avec la fluence du laser présente un caractère non-monotone. Aux faibles fluences, près du seuil, E_{fluide} décroît pour atteindre un minimum à une fluence qui marque le début du régime efficace. Nous ferons référence à cette valeur de transition sous l'appellation de fluence optimale F_{opt} . Pour $F \geq F_{\text{opt}}$ l'énergie transmise au fluide augmente avec la fluence. Dans le cas d'une particule de rayon 10 nm chauffée par un pulse femtoseconde, $F_{\text{opt}} = 150 \text{ J/m}^2$.

Pour comprendre l'origine physique de ces deux régimes, le régime de perte aux faibles fluences ($F \leq F_{\text{opt}}$) et le régime efficace aux fluences plus élevées ($F \geq F_{\text{opt}}$), il nous faut prendre en compte deux processus en compétition. Il existe en effet une énergie minimum à fournir au fluide pour que l'ébullition explosive ait lieu. Nous avons interprété ce critère énergétique en terme de franchissement de la température spinodale, à une distance de la particule comprise entre 1 nm et 2 nm au seuil F_{seuil} et pouvant atteindre des valeurs plus élevées aux plus fortes fluences. Cette énergie provient de la nanoparticule et est transmise au fluide par un transfert d'origine conductive, faisant intervenir une résistance $R_{\text{th}} = 1/G$. Le flux thermique étant proportionnel à la différence de température entre la particule et le fluide en surface, plus la fluence du laser est élevée, plus la particule est chauffée à de fortes températures et plus le transfert thermique est efficace. Aux faibles fluences, le temps nécessaire pour chauffer le fluide à une température permettant l'ébullition explosive est donc très long. Simultanément, la diffusion thermique au sein du fluide a lieu, provoquant une fuite de l'énergie utile pour l'ébullition. L'énergie qui diffuse au-delà de la distance x_{spin} , pour une fluence donnée, n'est pas convertie ensuite en énergie mécanique.

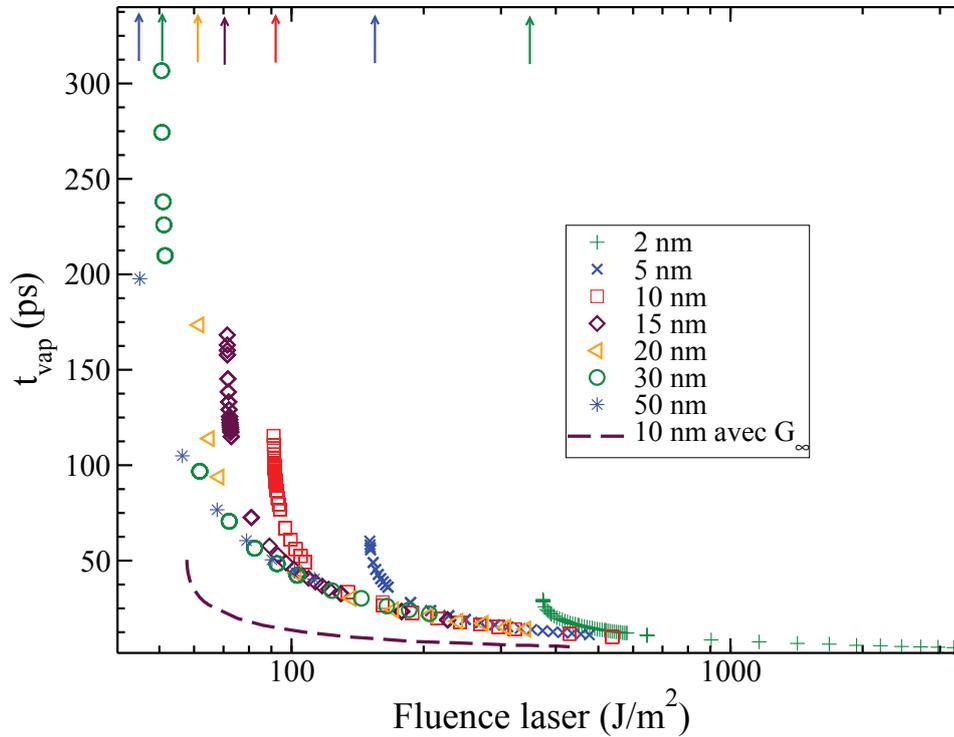


Figure 74: Temps d'apparition de la première bulle t_{vap} en fonction de la fluence du laser. Les flèches montrent le temps d'apparition au seuil. La ligne en tirets correspond à une simulation effectuée avec une particule de rayon 10 nm et une conductance d'interface infinie.

De la compétition entre ces deux processus, transfert thermique à l'interface et diffusion dans le fluide, naissent les temps d'apparition t_{vap} très longs près du seuil, observés sur la figure 74. À l'inverse, aux fluences plus élevées, la particule atteint des températures plus importantes et l'effet de la résistance thermique est atténué. Les temps d'apparition des bulles diminuent alors fortement.

Sur la figure 74 figure également le résultat de simulations effectuées sans résistance thermique d'interface, soit avec une conductance G infinie pour $R_{\text{np}} = 10$ nm. Dans ce cas, près du seuil de vaporisation, le temps de vaporisation est beaucoup plus court qu'avec la valeur réelle de la conductance. Il est alors proche du temps caractéristique de diffusion thermique au sein du fluide sur une distance $x = 2$ nm: $(m\rho_{\text{liq}}c_v/\lambda) x^2 \simeq 30$ ps. Loin du seuil le temps de vaporisation tend vers la même valeur dans le cas G réel et $G \rightarrow \infty$.

Associions à ce temps d'apparition t_{vap} une distance caractéristique x_{diff} sur laquelle

peut se produire la diffusion durant t_{vap} :

$$x_{\text{diff}} = \sqrt{\frac{\lambda t_{\text{vap}}}{m \rho_{\text{liq}} c_v}} \quad (80)$$

Comparons alors cette distance caractéristique avec les distances x_{vap} et x_{spin} définies précédemment, comme représenté sur la figure 75. Sur cette figure on voit que la fluence optimale permet à la diffusion thermique de se produire sur des distances comparables à la distance x_{spin} . De ce fait, à cette valeur de la fluence, le fluide est chauffé de manière optimale pour permettre l'ébullition. En dessous de cette valeur, la diffusion se produit sur de trop longues distances. On trouvera en annexe à la page 233 la variation de F_{opt} avec l'angle de contact θ et avec le rayon des nanoparticules. L'augmentation de F_{opt} avec θ que l'on observe sur la figure 105 est un argument supplémentaire en faveur du rôle de G sur la valeur de F_{opt} .

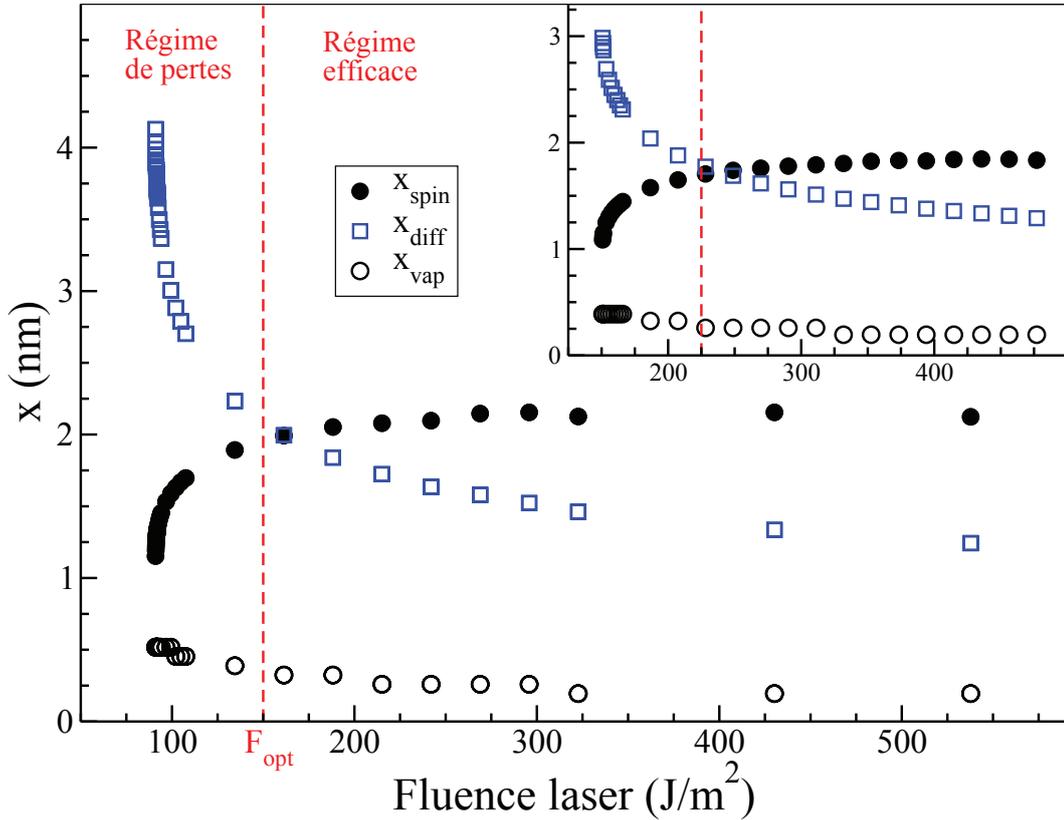


Figure 75: Distances caractéristiques x_{vap} , x_{spin} et x_{diff} lorsqu'apparaît la première bulle de vapeur. La figure principale correspond au cas $R_{\text{np}} = 10 \text{ nm}$ et l'encart au cas $R_{\text{np}} = 5 \text{ nm}$. Les lignes rouges distinguent dans chaque cas les deux régimes délimités par la fluence optimale F_{opt} , qui correspond au minimum de la courbe $E_{\text{fluide}} = f(F_{\text{laser}})$.

Nous pouvons alors définir un rendement pour la conversion énergétique thermique-mécanique comme:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{E_{2\text{nm}}}{E_{\text{laser}}} \quad (81)$$

où $E_{\text{laser}} = P_{\text{laser}}t_p$ est l'énergie totale injectée dans la nanoparticule. Nous choisissons de prendre la distance 2 nm comme référence pour le calcul de ce rendement car il s'agit d'une borne supérieure de x_{spin} au seuil F_{seuil} pour toutes les tailles de nanoparticules. On peut alors tracer l'évolution de ce rendement avec la fluence pour les différentes tailles de particules considérées, comme représenté sur la figure 76.

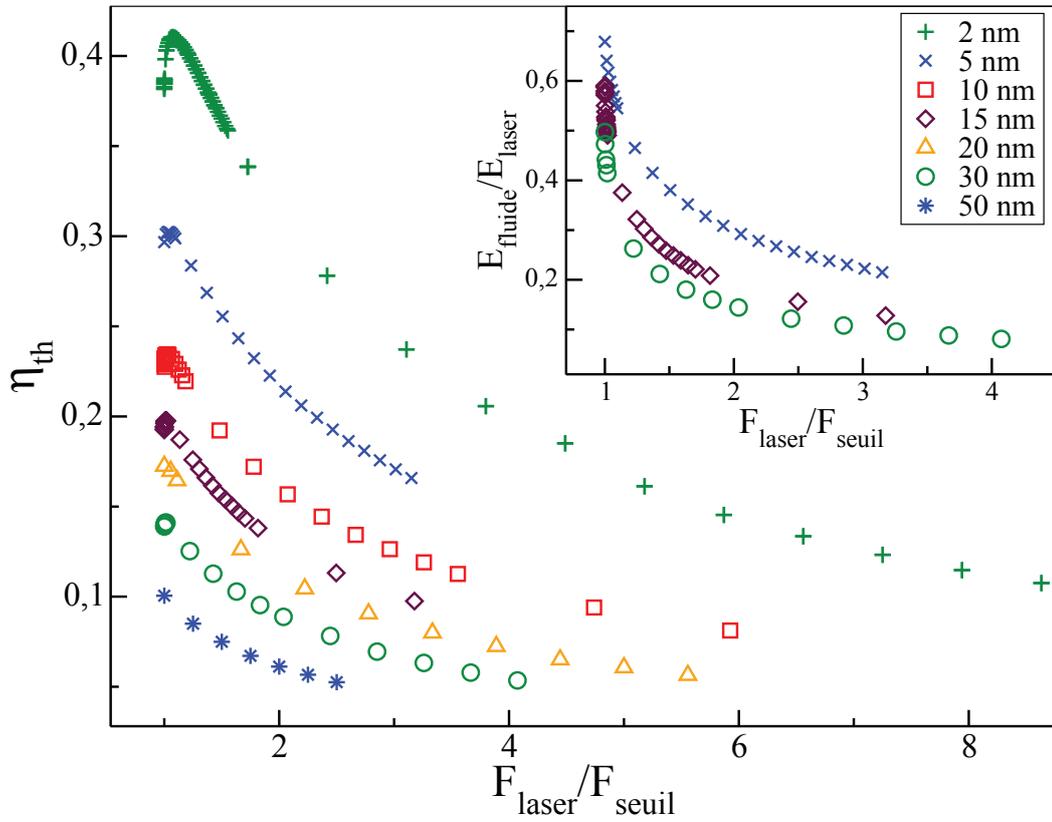


Figure 76: Rendement de la conversion énergétique η_{th} donné par l'équation (81) dans le cas d'un pulse femtoseconde. L'encart montre la proportion de l'énergie du laser qui est transmise au fluide (E_{fluide}) lorsque l'ébullition explosive a lieu.

Sur la figure 76, on observe une augmentation du rendement pour les plus petites particules près du seuil, puis une diminution lorsque la fluence augmente. Pour les plus larges particules, seule la diminution est observée. Le rendement diminue également lorsque la taille des particules augmente. La valeur maximum observée est légèrement supérieure à 40%. Les valeurs relativement faible de η_{th} traduisent la forte concentration de l'énergie dans la nanoparticule.

L'encart de la figure 76 montre que très rapidement, lorsque l'on s'éloigne du seuil de vaporisation, la proportion de l'énergie du laser qui est effectivement cédée au fluide diminue fortement, la particule restant de plus en plus chaude à mesure que F augmente. Ceci s'explique par la forte diminution déjà mentionnée des temps d'apparition (voir figure 74). Bien qu'en augmentant la fluence du laser plus d'énergie soit disponible dans la particule, le transfert thermique conductif ne dispose pas d'assez de temps pour que toute cette énergie soit transmise avant que la vaporisation ait lieu.

Notons enfin que dans le régime efficace, le volume maximum de la nanobulle et l'énergie transmise au fluide augmentent linéairement avec la fluence du laser (voir pour cela les figures en annexe page 231). La conversion énergétique n'est alors limitée que par le temps de vaporisation qui entraîne un stockage important d'énergie dans la nanoparticule. L'énergie transmise au fluide est effectivement utilisée pour assurer la vaporisation et la croissance ultérieure de la nanobulle.

III.3.2 Étude du flux thermique d'origine balistique

Les résultats que nous avons présentés dans la partie III.3.1 ont été obtenus en considérant la valeur $\alpha = 0,1$ du coefficient intervenant dans l'expression du flux balistique rappelée ci-dessous:

$$\phi_b = \alpha \rho_s \sqrt{\frac{2k_B^3}{m}} (T_{np}^{3/2} - T_b^{3/2}) \quad (82)$$

où T_b est la température à l'interface liquide-vapeur et ρ_s est la densité du fluide à la surface de la nanoparticule. Cette valeur de α choisie a priori nous a permis de définir les différents régimes de production des nanobulles avec des pulses femtosecondes. Lors de l'étude de pulses de durée plus élevée et des fortes fluences pour les pulses ultracourts, nous avons observé une forte dépendance de la taille des nanobulles vis-à-vis du flux balistique. En particulier, aux fortes fluences, la taille maximum des nanobulles est identique avec des pulses courts et longs si l'on choisit la valeur $\alpha = 0,1$. Rappelons également que ce flux n'est pris en compte dans le modèle que si l'épaisseur de la couche de vapeur est inférieure au libre parcours moyen des molécules ($lpm \simeq 100$ nm).

Nous cherchons maintenant à mieux définir l'origine physique du coefficient d'accommodation α en considérant à la fois des effets géométriques et la probabilité d'évaporation des molécules d'eau à l'interface liquide-vapeur, puisque ces dernières sont le vecteur du flux balistique. Nous comparerons ensuite le rayon maximum des nanobulles obtenues avec différentes valeurs de α aux observations expérimentales données par Plech et al. [1].

III.3.2.1 Détermination analytique du coefficient α

La figure 77 montre un schéma des trajectoires des molécules envisageables au sein de la vapeur.

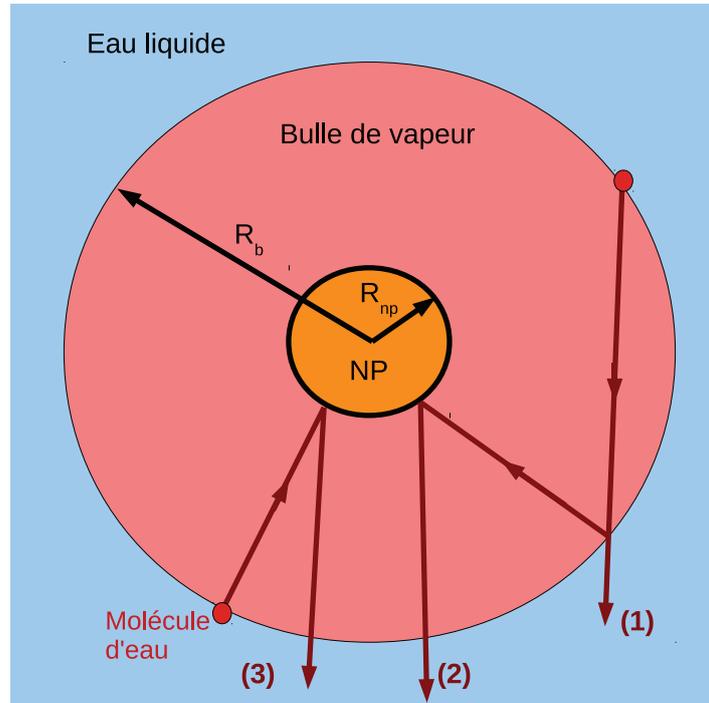


Figure 77: Représentation schématique des trajectoires des molécules à l'intérieur de la bulle de vapeur. Les flèches rouges indiquent les cas à considérer. (1) des molécules d'eau évaporées traversent la nanobulle et atteignent l'interface liquide-vapeur sans rencontrer la nanoparticule. (2) des molécules sont réfléchies par la nanoparticule après une (ou plusieurs) réflexion(s) sur l'interface liquide-vapeur et sur la nanoparticule. (3) des molécules évaporées à l'interface liquide-vapeur atteignent la nanoparticule et sont reflétées vers le liquide où elles se condensent.

Plusieurs corrections sont prises en compte dans le coefficient α utilisé pour pondérer le flux thermique d'origine balistique. Nous associons à chacune d'elles un coefficient:

- Correction géométrique (α_{geo}): toutes les molécules présentes dans la vapeur ne participent pas au flux thermique balistique, puisque certaines d'entre elles traversent la nanobulle sans rencontrer la nanoparticule.
- Correction due à la densité dans la vapeur (α_{vap}): la densité prise en compte dans l'équation (82) est celle du fluide en surface de la particule. On considère dans la théorie cinétique des gaz employée ci-dessous que c'est la densité de la vapeur en volume qui joue un rôle dans le flux balistique.

- Correction associée à la probabilité d'évaporation (α_{evap}): parmi les molécules atteignant la nanoparticule, certaines ont été réfléchies plusieurs fois à l'interface liquide-vapeur. La distance effectivement parcourue par ces molécules est alors supérieure à leur libre parcours moyen. Nous ne souhaitons considérer que les molécules atteignant la particule directement après leur évaporation à l'interface liquide-vapeur.

Sur la base de ces remarques, nous choisissons de nous inspirer de la théorie cinétique des gaz de Boltzmann. Nous adaptons le cas classique du transfert thermique entre deux murs à la géométrie que nous étudions, comme détaillé en annexe à la page 235. Ce raisonnement permet d'évaluer la première correction au flux balistique, d'origine géométrique, exprimée par le coefficient α_{geo} . La valeur de ce coefficient est inférieure à 1 et, au vu des gammes de températures considérées, nous conservons la valeur $\alpha_{\text{geo}} \simeq 0,1$.

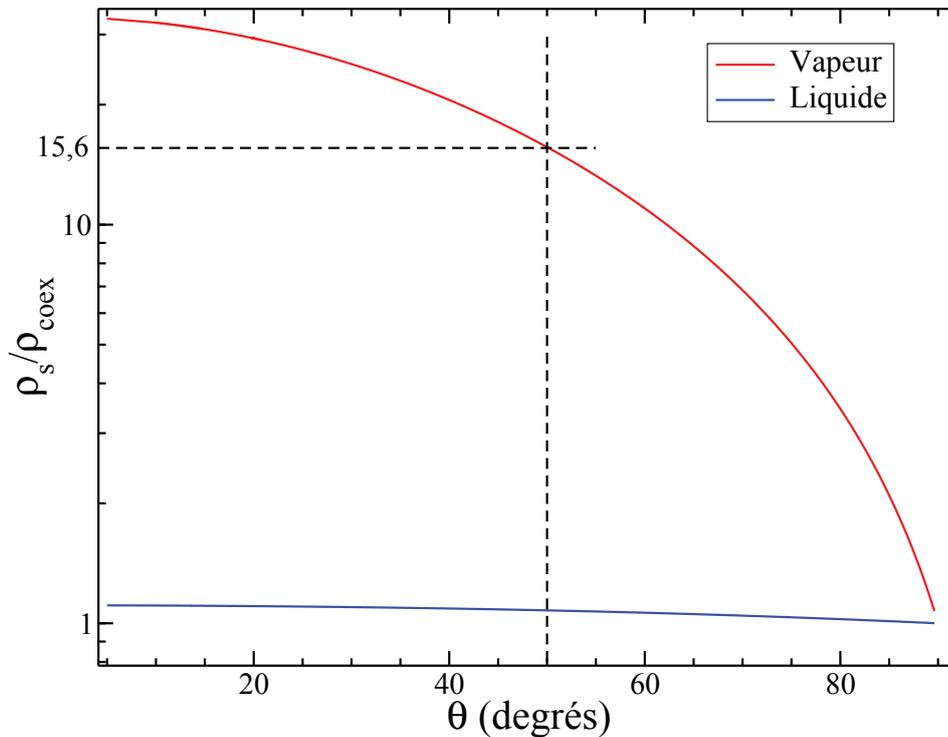


Figure 78: Évolution de la densité de surface théorique autour d'une nanoparticule, normalisée par la densité à coexistence dans le liquide et dans la vapeur à 300 K. Les lignes en tirets montrent l'angle de contact standard $\theta = 50^\circ$ utilisé pour la détermination numérique du coefficient α (voir paragraphe III.3.2.2)

Dans le modèle de Boltzmann que nous avons employé, la densité du gaz ρ_g est supposée uniforme. C'est cette densité en volume qui intervient dans l'expression du

flux thermique, or notre première intuition lors de l'établissement du modèle a été d'utiliser la densité de surface du fluide dans l'équation (82). La figure 78 montre l'évolution du rapport $\rho_s/\rho_{\text{coex}}$ obtenu à partir du modèle développé en annexe page 198. On y voit que dans la vapeur, pour l'angle de contact standard $\theta = 50^\circ$ que nous utiliserons dans la partie suivante, ce rapport vaut environ 16. Nous prendrons donc $\alpha_{\text{vap}} = \rho_{\text{vap}}/\rho_s = 0,06$.

Finalement, nous devons considérer la fraction de molécules atteignant la nanoparticule sans avoir subi de réflexion préalable sur la surface de la nanobulle. Cette correction est associée au coefficient α_{evap} .

La densité $\rho_v = N_{\text{vap}}/V_b$ au sein de la vapeur dépend du nombre total de molécules N_v et du volume de la bulle V_b . On peut distinguer les molécules selon qu'elles ont ou non subi une réflexion à l'interface liquide-vapeur en écrivant: $N_v = N_e + N_r$, où N_r est le nombre de molécules ayant subi une ou plusieurs réflexions et N_e est le nombre de molécules provenant de l'interface liquide-vapeur directement après leur évaporation. N_r a été évalué dans [103] comme $N_r = \alpha_r N_v$, avec $\alpha_r \simeq 0.65$ à T_∞ . Ceci amène à $N_e \simeq 0.35 N_v$. De cette analyse nous pouvons évaluer la correction due au nombre limité de molécules provenant effectivement d'une évaporation comme: $\alpha_{\text{evap}} \simeq 0.35$.

Les différentes corrections données ci-dessus peuvent être incluses dans la théorie cinétique des gaz comme effectué dans [104]. Ceci mène à l'expression de la correction totale:

$$\alpha = \alpha_{\text{geo}} \alpha_{\text{evap}} \alpha_{\text{vap}} \quad (83)$$

L'évaluation numérique donne $\alpha = 0,0022$.

Pour confirmer la valeur de α obtenue analytiquement, nous proposons de confronter les résultats du modèle hydrodynamique avec les observations expérimentales obtenues par Plech et al. [1].

III.3.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour effectuer cette comparaison, nous reprenons le rayon maximum de bulles mesuré dans cet article autour d'une nanoparticule de rayon 30 nm chauffée par un pulse de durée 10 ns à différentes fluences. En faisant varier α entre 0 et 1, nous cherchons pour quelle valeur de ce coefficient notre modèle permet de reproduire les observations expérimentales. Les résultats sont représentés sur la figure 79.

Le premier constat que nous pouvons établir est qu'il n'est pas possible de reproduire les résultats expérimentaux sans prendre en compte un flux thermique d'origine balistique. Le cas $\alpha = 0$ mène en effet à une série de bulles de faible rayon maximum. Augmenter α mène à des bulles de plus en plus grandes, le rayon maximum variant de manière non-linéaire avec α .

Pour mieux définir la valeur de α permettant de reproduire les résultats expérimentaux, nous introduisons l'écart relatif r entre les rayons maximum mesurés expérimentalement

$R_{\max,\text{exp}}$ et ceux obtenus par le simulation R_{\max} :

$$r = \left| \frac{R_{\max,\text{exp}} - R_{\max}}{R_{\max,\text{exp}}} \right| \quad (84)$$

La figure 80 représente cet écart relatif en fonction de α pour quatre valeurs de la fluence du laser. Nous trouvons qu'il n'est pas possible de minimiser r avec une unique valeur de α . Pour les fluences considérées, la valeur optimale de α se situe dans l'intervalle $[0,0025 ; 0,004]$.

Nous pouvons cependant observer une allure générale sur la figure 80, puisque la valeur optimale de α permettant de minimiser r décroît lorsque la fluence du laser est augmentée, donc lorsque l'échauffement des particules augmente. Nous avons également observé cette tendance lors de l'analyse numérique réalisée en annexe page 235 (voir en particulier la figure 108).

On peut observer sur la figure 80 que faire varier α dans l'intervalle $[0,0025 ; 0,004]$ mène à un écart relatif maximum de 10% pour les fluences employées ici. On peut donc conclure à un bon accord entre les résultats de simulation et les observations expérimentales pour une valeur $\alpha \simeq 0,0032$. On retrouve une valeur proche de celle obtenue par l'analyse numérique.

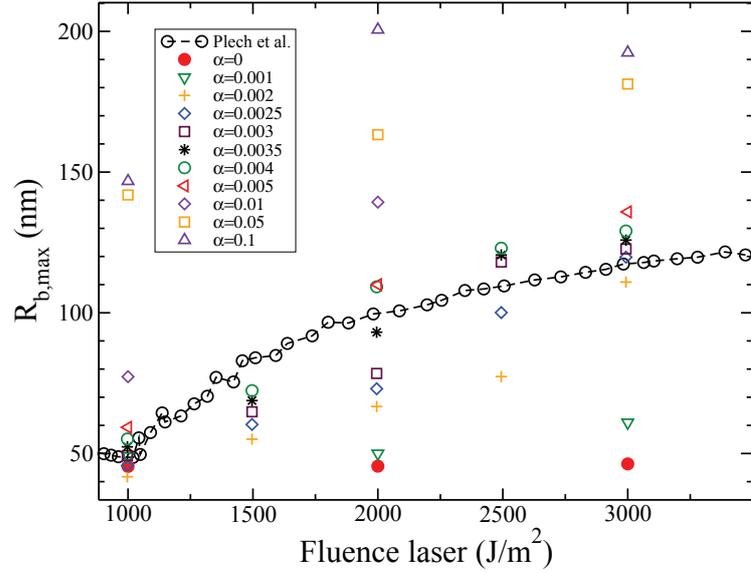


Figure 79: Rayon maximum des nanobulles en fonction de la fluence du laser. Le cas présenté ici reprend les conditions expérimentales décrites par Plech et al. [1] ($t_p = 10$ ns et $R_{np} = 30$ nm). Les observations expérimentales sont représentées par des cercles reliés par des lignes pointillées. Les symboles sont les résultats de simulation pour différentes valeurs de α .

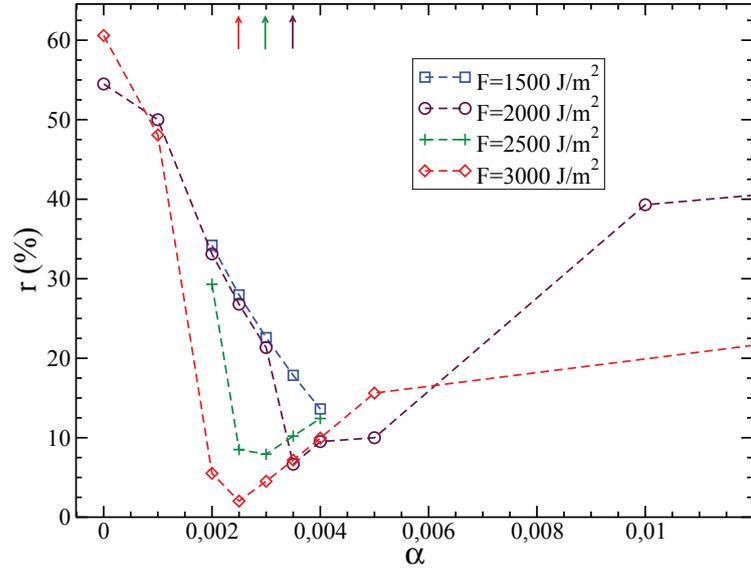


Figure 80: Écart relatif r (voir équation (84)) entre les rayons maximum mesurés expérimentalement et obtenus par simulation, en fonction du coefficient α utilisé pour les simulations. Les lignes sont un guide pour les yeux. Les écarts relatifs obtenus pour $\alpha > 0,01$ sont supérieurs à 20% et ne sont pas représentés ici. Les flèches montrent les trois valeurs de α minimisant r observables sur cette figure.

III.3.2.3 Remarques complémentaires

L'étude des pulses femtoseconde a permis de souligner l'existence de trois régimes. Le cas présenté dans la partie III.3.1 correspond à une particule de rayon 10 nm pour laquelle les régimes efficace et balistique sont nettement disjoints. La raison en est notamment que l'expression du flux balistique fait intervenir la différence de température $T_{\text{np}}^{3/2} - T_b^{3/2}$, qui entraîne un refroidissement des particules suffisamment rapide pour que l'énergie fournie à la nanobulle ne soit significative qu'aux très forts échauffements de la particule. Pour des nanoparticules de taille plus importante, qui se refroidissent moins vite, il est possible que les régimes efficace et balistique se superposent à des fluences plus proches de la fluence optimale.

Le cas des pulses longs fait ressortir l'importance du transfert énergétique d'origine balistique. Dans ce cas en effet, la vaporisation peut se produire avant que le pulse laser soit terminé. Ce dernier continue alors à alimenter la particule en énergie et compense le refroidissement balistique. Ainsi il est possible de générer des bulles de rayon plus important sans atteindre des températures aussi élevées que celles observées dans le cas femtoseconde. La compréhension du mécanisme d'échange d'origine balistique peut alors permettre d'optimiser la taille des nanobulles tout en évitant des échauffements trop importants et contraignants pour certaines applications.

III.4 Conclusions sur l'étude des nanobulles

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de notre modèle, qui allie la description de la thermodynamique du fluide, de sa dynamique et des couplages avec la nanoparticule. Ce faisant, nous avons pu caractériser l'évolution subie par le fluide lors du chauffage intense par un pulse laser femtoseconde.

Nous avons montré dans une première partie qu'en des temps très courts après la formation d'une nanobulle, deux phases quasi-homogènes s'établissent. La vapeur contenue dans la bulle subit une évolution adiabatique lors de la croissance de cette dernière et isotherme lors de son effondrement. Dans la phase liquide, après l'évacuation de l'onde de pression générée par l'ébullition explosive, une région de déplétion s'installe à proximité de l'interface liquide-vapeur. La forte différence de pression entre la vapeur et le liquide aux instants initiaux de la croissance est supérieure à la pression de Laplace, ce qui permet à la bulle de croître. Très rapidement cependant, les effets visqueux amortissent la croissance et la pression de Laplace entraîne l'effondrement de la nanobulle.

La dynamique, caractérisée par une forte asymétrie temporelle, peut être décrite par l'équation de Rayleigh-Plesset. Comme nous l'avons montré, ceci suppose de caractériser de manière pertinente l'état des phases en présence.

Dans une seconde partie, nous nous sommes concentrés sur le seuil de génération des nanobulles.

Nous avons pu confirmer le franchissement de la température spinodale dans le fluide comme critère pour l'ébullition explosive, en précisant toutefois que ce franchissement doit avoir lieu à une distance à la nanoparticule inférieure à 2 nm. Ce critère peut s'expliquer qualitativement par l'effet de la compressibilité du fluide et du mouillage sur la nanoparticule.

Il permet en outre d'établir un modèle purement diffusif pour décrire le seuil de vaporisation. Ce dernier offre l'avantage d'être plus rapide et permet donc d'étudier des effets non pris en compte dans le modèle hydrodynamique, notamment la possible fusion des nanoparticules. À l'aide des résultats du modèle hydrodynamique et du modèle diffusif, nous avons pu comparer les résultats de simulation à ceux obtenus expérimentalement. Nous avons ainsi pu établir deux conclusions majeures:

- Le seuil de vaporisation que nous définissons délimite deux régions, l'une dans laquelle des bulles peuvent être observées et l'autre dans laquelle la fluence du laser ne permet pas la vaporisation. Les données expérimentales se situent toutes dans la première région, ce qui semble valider nos résultats.
- Dans le cas de pulses femtoseconde, si le rayon des particules est inférieur à 30 nm, la vaporisation explosive se produit autour de particules partiellement ou entièrement fondues. Pour des rayons plus importants, le seuil de vaporisation se situe à des fluences plus faibles que celui de fusion des particules. D'après notre modèle, la quasi-totalité des bulles observées expérimentalement le sont autour de

nanoparticules fondues. Il faut tenir compte de cet élément pour comprendre les seuils de vaporisation mesurés expérimentalement.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la génération et de la croissance des nanobulles d'un point de vue énergétique.

Nous avons pu identifier trois régimes de production des nanobulles, selon la fluence du laser femtoseconde employé:

- Un régime dit de perte aux faibles fluences, dans lequel une grande part de l'énergie cédée par la particule au fluide est perdue par diffusion dans le fluide. Ceci est à rapprocher des temps d'apparition très longs près du seuil dus à la résistance thermique d'interface qui retarde le chauffage du fluide.
- Un régime efficace aux fluences plus élevées. Dans ce régime, le volume maximal des nanobulles est proportionnel à la fluence du laser. Le rendement de la conversion énergétique y est cependant faible, la majeure partie de l'énergie restant stockée dans la nanoparticule lorsque la bulle est générée.
- Un régime balistique, dans lequel la croissance de la bulle est soutenue par un échange direct d'énergie entre la nanoparticule et l'interface liquide-vapeur.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent presque exclusivement des pulses femtosecondes. Les bulles produites par de tels pulses sont de durée de vie relativement faible, ce qui limite l'influence du flux balistique. Nous avons également mené des simulations sur le cas décrit par les expériences d'un pulse long (10 ns). Nous avons pu confirmer que la prise en compte d'effets balistiques est nécessaire pour reproduire les rayons de nanobulles observés expérimentalement. Nous avons à cette occasion établi la valeur du coefficient d'accommodation intervenant dans l'expression du flux balistique de manière théorique et par comparaison avec les résultats expérimentaux. Les deux approches donnent un résultat similaire, qui permet en outre de retrouver avec une précision satisfaisante les rayons mesurés expérimentalement.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à l'influence des couplages électron-phonon sur le transfert de chaleur autour de nanoparticules de type cœur-coquille.

Chapitre IV

Résistance d'interface entre un métal et un diélectrique

Dans l'étude des nanobulles, nous nous sommes concentrés sur le cas de nanoparticules d'or sphériques. La littérature nous enseigne cependant qu'une grande variété de nanoparticules peut être employée pour obtenir l'ébullition explosive par un chauffage laser. En particulier, les particules de type cœur-coquille d'or et de silice offrent l'avantage de pouvoir mieux sélectionner la longueur d'onde de résonance plasmon permettant une interaction optimale avec le pulse laser. La sélection de cette longueur d'onde est de grand intérêt notamment pour les applications dans lesquelles les nanoparticules sont en présence d'autres éléments potentiellement absorbants du rayonnement, le choix de la longueur d'onde permettant de favoriser l'interaction particule-laser aux dépens de toute autre. Si une partie des conclusions issues de l'étude des particules sphériques s'appliquent au cas de particules cœur-coquille, les processus de chauffage pour ces deux types de particules diffèrent. En particulier, des publications récentes ont montré qu'à l'interface or-silice le transfert thermique présente des particularités liées à l'existence d'un couplage entre les électrons du métal et le substrat diélectrique [121].

Nous avons négligé jusqu'à présent ce type de couplage électron-phonon. L'objet de ce chapitre est de se concentrer sur leur effet sur le transfert thermique. Nous présenterons dans un premier temps les résultats d'une étude à la fois théorique et numérique, montrant l'importance de ce type de couplage et la nécessité de les prendre en compte si l'on considère une interface métal-diélectrique. Dans un second temps, nous étendrons le cadre de cette étude aux particules cœur-coquille et proposerons quelques résultats préliminaires concernant l'efficacité du chauffage de telles particules.

IV.1 Éléments généraux

Trois types d'échanges thermiques peuvent être considérés si un métal chauffé est mis en présence d'un diélectrique. Comme évoqué dans la partie sur les nanobulles, un couplage électron-phonon interne au métal, caractérisé par une constante de couplage G , tend à uniformiser la température électronique et celle de la matrice métallique (liée aux phonons du métal). Simultanément, un transfert thermique se produit à l'interface métal-diélectrique. La figure 82 en page 165 présente de manière schématique ces différents couplages.

Dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons par T_p , T_e et T_s la température des phonons du métal, la température des électrons du métal et celle du substrat diélectrique respectivement. Les conductances d'interfaces seront notées σ . La notation usuelle G sera employée pour la constante de couplage électron-phonon interne au métal.

De manière analogue au transfert thermique phonon-phonon aux interfaces qui génère un flux thermique J_p , le couplage électron-phonon se traduit par un flux thermique J_e proportionnel à une conductance d'interface σ_e et au saut de température à

l'interface. On peut écrire ces deux flux ainsi:

$$\begin{aligned} J_p(x_i) &= \sigma_p(T_p(x_i) - T_s(x_i)) \\ J_e(x_i) &= \sigma_e(T_e(x_i) - T_s(x_i)) \end{aligned} \quad (85)$$

où x_i désigne la position de l'interface.

IV.2 Évaluation théorique des conductances électron-phonon et phonon-phonon

Pour obtenir une vision plus claire de l'importance relative des différents canaux énergétiques considérés, nous effectuons dans un premier temps une analyse théorique des conductances mises en œuvre.

Conductance électron-phonon σ_e : Il existe trois modèles analytiques prédisant la conductance électron-phonon à l'interface entre un métal et un diélectrique. Huberman et Overhauser [105] proposent d'abord que les électrons du métal sont couplés aux modes interfaciaux vibrationnels, ce couplage résultant en une augmentation significative du transfert énergétique par rapport au couplage phonon-phonon direct. Plus tard, Sergeev développe un modèle de théorie des champs pour prédire l'effet des frontières sur la diffusion inélastique des électrons de conduction d'un métal [106]. Finalement, Mahan propose une théorie dans laquelle le transfert énergétique entre les électrons du métal et le substrat est basé sur les charges images créées par les ions en vibration dans le milieu non-métallique [107]. Ce modèle devrait s'appliquer principalement aux cristaux ioniques ou aux semi-conducteurs polaires, plutôt qu'aux non-métaux apolaires. Dans les modèles de Mahan et Huberman, la conductance prédite est constante aux températures élevées, tandis qu'elle augmente linéairement avec la température dans le modèle de Sergeev. Les observations expérimentales, sur ce point, donnent raison à ce dernier.

Le modèle de Sergeev étant le seul à reproduire la dépendance en température observée expérimentalement, nous nous baserons dans ce qui suit sur ce modèle.

À notre connaissance, il n'existe pas d'étude visant à quantifier la conductance d'interface électron-phonon prédite par le modèle de Sergeev sur des métaux réels à température ambiante. Ici nous cherchons à déterminer les valeurs de σ_e pour différentes interfaces métal-diélectrique. Les données de base nous sont fournies par des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) prédisant le couplage électron-phonon en volume de divers métaux nobles [108].

Écrivons en premier lieu l'expression de la conductance d'interface électron-phonon :

$$\sigma_e = \frac{3\pi\hbar}{35\zeta(3)k_B} \frac{\gamma u_L}{\tau_{e-p}} \left[1 + 2 \left(\frac{u_L}{u_T} \right)^3 \right] \quad (86)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, k_B est la constante de Boltzmann, ζ est la fonction zeta de Riemann et γ est la constante de Sommerfeld du métal. u_L et u_T sont les vitesses de propagation du son dans le métal, longitudinale et transverse respectivement. τ_{e-p} est le temps de relaxation énergétique électron-phonon du métal massif. À haute température, $1/\tau_{e-p} \sim T$ [108] et les autres facteurs dans l'équation (86) présentent une dépendance faible en température, ce qui permet d'écrire $\sigma_e \sim T$. Nous estimons le temps de relaxation énergétique électron-phonon à partir de la relation le liant au facteur de couplage électron-phonon G [108, 109] :

$$G = \frac{\pi^2 m_e c_s^2 n_e}{6 \tau_{e-p} (T_e) T_e}, \quad (87)$$

où m_e est la masse effective de l'électron dans le métal, c_s est la vitesse du son et n_e est la densité d'électrons libres. D'autre part, la constante de Sommerfeld peut s'écrire :

$$\gamma_T \equiv \frac{G}{C_e} = \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle}{\pi k_B T_e}, \quad (88)$$

où λ est la constante de couplage électron-phonon. On obtient alors :

$$\sigma_e = \frac{54\gamma^2\hbar^2\lambda\langle\omega^2\rangle}{35\pi^2 k_B^2 m_e c_s n_e} T_e \left[1 + 2 \left(\frac{u_L}{u_T} \right)^3 \right]. \quad (89)$$

Pour calculer σ_e , nous avons utilisé les valeurs de $\lambda\langle\omega^2\rangle$ obtenues par DFT par Lin et al. pour des métaux nobles. La masse effective m_e^* est prise égale à la masse électronique, excepté dans le cas du platine pour lequel nous avons utilisé $m_e^* = 13m_e$. Pour le bismuth, nous avons calculé la valeur de $\lambda\langle\omega^2\rangle$ à partir de l'analyse thermodynamique de Giret et al. qui concluent à un facteur de couplage $G = 1,45 \cdot 10^{16}$ W/m²/K. Le tableau 8 rassemble les valeurs calculées de la conductance d'interface électron-phonon pour des métaux communs et pour le semi-métal Bi.

Métal	n	u_L	u_T	n_e	γ	$\lambda\langle\omega^2\rangle$	σ_e
Al	100000	6240	3040	18,1	1,3	185,9	2,64
Au	97970	3390	1290	5,9	0,67	23 ± 4	3,08
Bi	46794	1543	1107	14,1	0,08	229,3	0,02
Cr	138269	6980	4100	16,6	1,57	128	6,2
Pb	55990	2350	970	13,2	2,93	45 ± 5	17,8
Pt	110872	4174	1750	3,2	6,54	142,5	186

Tableau 8: Paramètres physiques dans les métaux: densité molaire n (mol/m³), Vitesses du son longitudinale et transverse u_L et u_T (m/s), densité d'électrons libres n_e (10²⁸ m⁻³), Constante de Sommerfeld γ (mJ/mol/K²), facteur $\lambda\langle\omega^2\rangle$ (meV²) et conductance électron-phonon σ_e (100 MW/m²/K).

Substrat	n (mol m ⁻³)	u_L (m s ⁻¹)	u_T (m s ⁻¹)
Al ₂ O ₃	38921	10890	6450
AlN	160345	11120	6267
Diamant	292667	17500	12800
GaN	138269	7781	4427
Si	73214	8970	5332
SiO ₂	44167	5950	3740

Tableau 9: Propriétés physiques des substrats: densité molaire n , vitesses du son longitudinale et transverse u_L et u_T .

Conductance phonon-phonon σ_p : Nous utilisons ici le modèle DMM [73]. Selon ce modèle, la conductance d'interface phonon-phonon est donnée par

$$\sigma_p = \frac{1}{2} \sum_p \int_0^{\omega_{1,p}^c} v_{1,p} \hbar \omega D_{1,p}(\omega) \frac{\partial f_{\text{eq}}(\omega, T)}{\partial T} \int_0^{\pi/2} \alpha_p(\omega, \cos \theta) \cos \theta d(\cos \theta) d\omega, \quad (90)$$

La somme dans l'équation (90) est effectuée sur les polarisations p . $\omega_{1,p}^c$ est la fréquence de coupure, $v_{1,p}$ est la vitesse de groupe du mode et $D_{1,p}(\omega)$ est la densité d'états du milieu dénoté 1. f_{eq} est la distribution d'équilibre de Bose-Einstein et $\alpha_p(\omega, \cos \theta)$ est le coefficient de transmission des phonons. Si la transmission des phonons à l'interface est supposée diffuse, le coefficient de transmission ne dépend pas de l'angle d'incidence.

Le bilan détaillé donne alors

$$\alpha = \frac{\sum_p \frac{1}{v_{2,p}^2}}{\sum_p \frac{1}{v_{1,p}^2} + \sum_p \frac{1}{v_{2,p}^2}}, \quad (91)$$

où la densité d'états provient du modèle de Debye. Notons que le coefficient de transmission est supposé indépendant de la polarisation [110]. Pour estimer σ_p , nous avons utilisé les propriétés acoustiques de différents métaux et diélectriques données dans les tableaux 8 et 9.

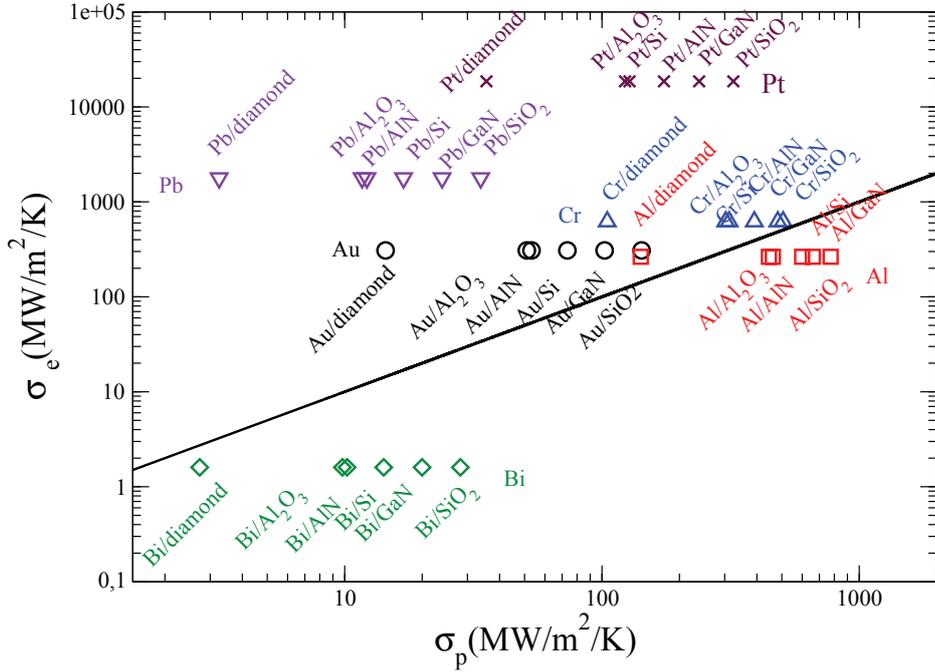


Figure 81: Conductances d'interface phonon-phonon σ_p et électron-phonon σ_e estimées à partir du modèle DMM et du modèle de Sergeev respectivement, à température ambiante. La ligne noire représente la droite $\sigma_e = \sigma_p$.

Comparaison des conductances d'interface: La figure 81 présente les conductances électron-phonon et phonon-phonon calculées pour les différents systèmes considérés précédemment. Cette figure montre que dans la plupart des cas envisagés ici, σ_e est beaucoup plus grand que σ_p . Ceci implique que pour la plupart des interfaces métal-diélectrique σ_e ne devrait pas être négligée et devrait être prise en compte pour l'analyse des résultats expérimentaux obtenus par les méthodes de thermoréfectance. Remarquons que même le bismuth, qui est un semi-métal et n'est pas considéré comme un bon métal possède une conductance d'interface électron-phonon non négligeable. Ceci suggère que le vecteur du transfert énergétique à l'interface considéré ici devrait être

présent non seulement dans les métaux, mais également dans des matériaux présentant des propriétés de transport électronique moindres. En particulier, des matériaux où le nombre d'électrons libres est faible pourraient être affectés par le couplage électron-phonon à l'interface. Ceci est dû au temps de relaxation électron-phonon dans ces matériaux légèrement plus élevé mais comparable à celui présenté par les bons métaux.

Il faut garder à l'esprit que les résultats présentés dans la figure 81 proviennent d'un modèle qui présentent quelques limites. En particulier, le modèle de Sergeev mène à une conductance dépendant uniquement des propriétés de volume du métal et pas de la nature du substrat. De plus, dans le cas de l'or, ce modèle prédit des valeurs surestimées d'un facteur 2 par rapport aux données expérimentales [111]. Il serait nécessaire de développer des modèles pour représenter le couplage électron-phonon à l'interface qui incluent des informations sur la nature de ces interfaces et leur couplage.

Pour autant, même si le modèle de Sergeev surestime σ_e , la valeur de la conductance electron-phonon reste comparable à σ_p . La conclusion établie précédemment sur la nécessité de prendre en compte ces deux canaux énergétiques reste donc pertinente.

Nous souhaitons à présent évaluer l'influence du transfert énergétique entre le métal et le diélectrique par le couplage électron-phonon à l'interface. De manière qualitative, la conductance effective à l'interface devrait être augmentée par la prise en compte de σ_e en plus de σ_p . Nous discutons cette hypothèse dans la partie suivante par l'utilisation d'un modèle à trois températures.

IV.3 Étude de deux cas réels par le modèle à trois températures

Les résultats de l'étude théorique laissent supposer un effet non-négligeable du transfert thermique par le couplage électron-phonon à l'interface métal-diélectrique. Afin d'évaluer dans quelle mesure ce mode d'échange énergétique joue un rôle, nous utilisons un modèle à trois températures résolu numériquement. Nous nous plaçons de plus dans le cas de systèmes réels pour lesquels la dépendance en température des coefficients de transport est connue.

IV.3.1 Détail du modèle à trois températures

Nous considérons un film d'or d'épaisseur 100 nm déposé sur un substrat diélectrique. Pour ce dernier nous étudions le cas de la silice SiO_2 et du silicium Si, pour lesquels la conductance d'interface électron-phonon est connue. L'extrémité libre du film d'or est chauffée par un laser ultra-rapide qui provoque l'excitation des électrons libres du métal, comme représenté sur la figure 82. Nous supposons que les variations de température ont lieu suivant un unique axe (x) perpendiculaire aux interfaces. En principe la cinétique de relaxation devrait être décrite par la solution de l'équation de transport de Boltzmann, mais dans le régime des temps longs (de l'ordre de 1000 ps) qui nous

intéresse ici l'évolution du système est bien décrite par un modèle à trois températures dans lequel les électrons et phonons sont chacun représentés par une température propre sujette à la diffusion et à la relaxation [112, 109, 57].

Méthode de résolution: Les équations locales de conservation de l'énergie du modèle à trois températures s'écrivent:

$$\begin{aligned} c_e \partial_t T_e &= \lambda_e \partial_{xx}^2 T_e - G(T_e - T_p) \\ c_p \partial_t T_p &= \lambda_p \partial_{xx}^2 T_p + G(T_e - T_p) \\ c_s \partial_t T_s &= \lambda_s \partial_{xx}^2 T_s \end{aligned} \quad (92)$$

Elles sont résolues par la méthode des différences finies employée également dans l'étude des nanobulles (voir page 82). Les conditions aux limites s'écrivent:

$$x = 0 \quad : \quad -\lambda_e \partial_x T_e = -\lambda_p \partial_x T_p = 0 \quad (93)$$

$$\begin{aligned} x = h \quad : \quad -\lambda_s \partial_x T_s &= \sigma_e(T_e - T_s) + \sigma_p(T_p - T_s) \\ &= -\lambda_e \partial_x T_e - \lambda_p \partial_x T_p \end{aligned} \quad (94)$$

L'équation (93) traduit un flux énergétique nul du métal à sa surface libre. L'équation (94) prend en compte les deux contributions au transfert énergétique du métal vers le diélectrique, correspondant aux couplages électron-phonon et phonon-phonon.

Nous ne prenons pas en compte directement l'interaction laser-métal dans notre modèle. Nous choisissons plutôt d'imposer une température électronique initiale décroissant exponentiellement au sein du film d'or. La valeur initiale de la température électronique à la surface libre du métal est $T_e = 2000 \text{ K} + T_0$, où T_0 est la température du système avant l'application de l'échauffement dû au laser. La longueur de pénétration initiale du pulse laser est $\delta = 20 \text{ nm}$. Elle se traduit par la longueur de décroissance exponentielle de la température électronique initialement imposée:

$$\begin{aligned} T_e(t = 0) &= T_0 + 2000 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) \\ T_p(t = 0) &= T_s(t = 0) = T_0 \end{aligned} \quad (95)$$

Une région absorbante (PML) est ici encore employée de sorte à simuler un substrat quasi-infini sans toutefois avoir recours à une boîte de simulation trop large. Nous entendons par cela que le temps de calcul est diminué fortement par l'utilisation des PML. Le film de longueur 100 nm est déposé sur un substrat de longueur 50 μm . Les gradients sont estimés par des différences finies sur trois nœuds successifs. La distance spécifique entre deux nœuds successifs de la grille de calcul est de 5 nm; Le pas de temps employé est choisi à chaque instant de sorte que la variation de température maximale entre deux itérations soit $\Delta T = \max_x |T(x, t_{n+1}) - T(x, t_n)| = 0,01 \text{ K}$ si $t < 1 \text{ ps}$; $\Delta T = 0,5 \text{ K}$ sinon. Si la température devient inférieure à $T_0 + 2 \text{ K}$, un critère plus fin $\Delta T = 0,05 \text{ K}$ est imposé.

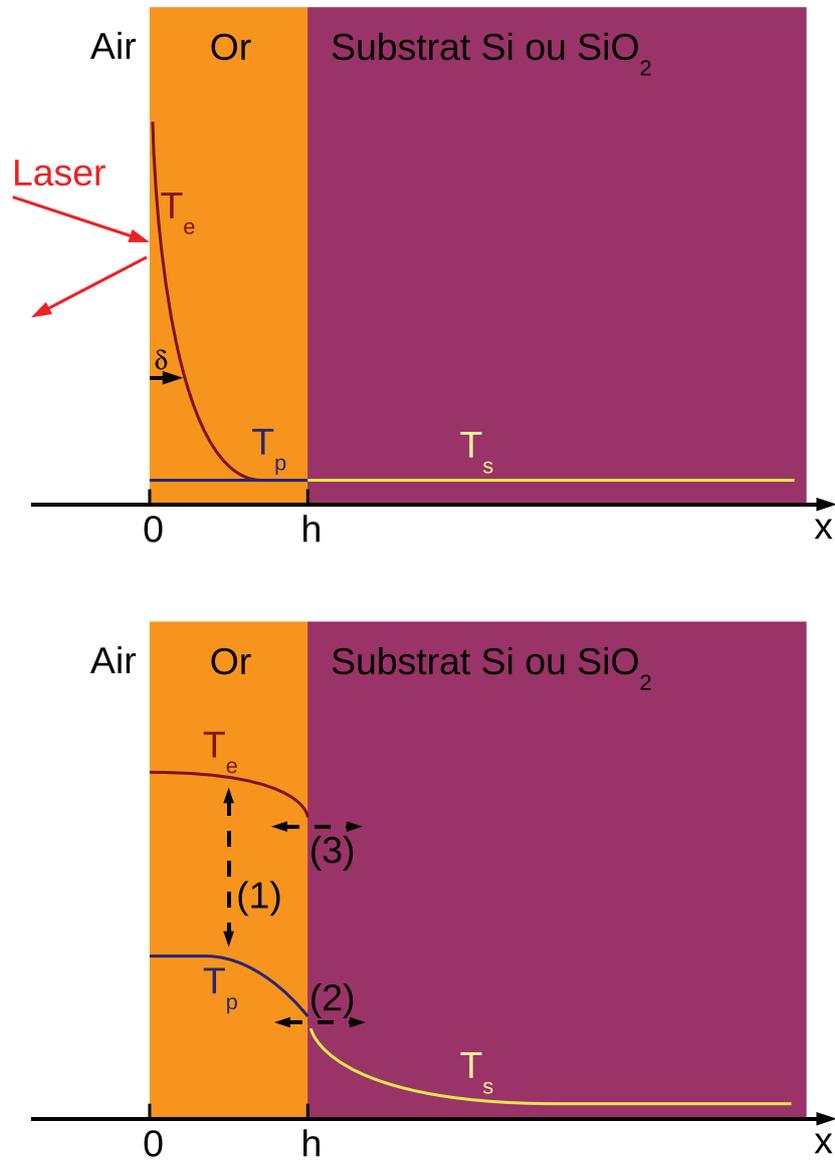


Figure 82: Schéma du système or-diélectrique étudié par le modèle à trois températures. Figure du haut: Le laser chauffe initialement les électrons du film métallique d'épaisseur $h = 100$ nm, avec une longueur de pénétration δ . Figure du bas: Ces électrons cèdent ensuite de l'énergie aux phonons du métal et au substrat selon trois processus représentés par les flèches en tirets: couplage électron-phonon au sein de l'or (1), couplage phonon-phonon à l'interface (2) et couplage électron-phonon à l'interface (3).

Valeur des paramètres thermophysiques: Détaillons à présent la façon dont nous avons choisi les paramètres thermophysiques de l'or et du substrat, recensés dans le tableau 10.

- **Or:** Le facteur de couplage électron-phonon dans l'or est fixé à $G = 2,5 \cdot 10^{10}$ MW/m²/K, valeur prédite par les calculs DFT lorsque la température est inférieure à 5000 K. La capacité thermique des électrons de l'or est calculée par $C_e = \gamma T_e$ avec $\gamma = 65,64$ J/m³/K² la constante de Sommerfeld de l'or. La capacité thermique vibrationnelle est obtenue à partir de l'expression standard [122]. La conductivité thermique des électrons et des phonons dans l'or est supposée constante.

- **Substrat:** La conductivité thermique dans le substrat est calculée à partir de mesures expérimentales extraites de [114] et [115] pour la silice et le silicium respectivement. La dépendance en température de λ est prise en compte, comme détaillé en annexe page 240.

- **Interfaces:** Nous supposons que la conductance d'interface phonon-phonon est décrite par le modèle DMM (Diffuse Mismatch Model), comme discuté en introduction de ce manuscrit, page 39. La faible température de Debye de l'or métallique ($\theta_D = 165$ K) nous permet de supposer qu'à une température supérieure à 200 K, la conductance phonon-phonon est constante et peut s'écrire :

$$\sigma_p = \frac{nk_B}{4} \left(\sum_p v_{1,p} \right) \alpha \quad (96)$$

où n est la densité électronique et le coefficient de transmission des phonons α est calculé à partir de l'équation (91). Le calcul donne:

$$\begin{aligned} \sigma_p^{\text{Au-Si}} &= 72,6 \text{ MW/m}^2/\text{K} \\ \sigma_p^{\text{Au-SiO}_2} &= 141,5 \text{ MW/m}^2/\text{K} \end{aligned} \quad (97)$$

La dépendance en température de la conductance électron-phonon pour la silice et le silicium est extraite de la référence [111]. Nous utilisons les expressions obtenues par ajustement linéaire suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_e^{\text{Au-Si}} &= 25,18 + 0,363 T \\ \sigma_e^{\text{Au-SiO}_2} &= 96,12 + 0,189 T \end{aligned} \quad (98)$$

où les conductances sont données en MW/m²/K et les températures en kelvins. Les équations (98) donnent une représentation raisonnable des mesures expérimentales, comme on peut le voir sur la figure 110 en annexe page 240.

	λ	c	T_{Debye}	n	σ_e	σ_p
	W/m/K	J/m ³ /K	K	mol/m ³	MW/m ² /K	MW/m ² /K
Phonons de l'or	18,0	2,35 10 ⁶	165	97970	-	-
Électrons de l'or	300,0	1,97 10 ⁴	-	97970	-	-
Silicium Si	153,6	1,68 10 ⁶	625	82891	134	72,6
Silice SiO ₂	1,370	1,01 10 ⁶	403	44075	152	141,5

Tableau 10: Paramètres physiques à 300 K: conductivité thermique λ , capacité thermique c , température de Debye T_{Debye} , densité molaire n , conductance électron-phonon et conductance phonon-phonon.

IV.3.2 Résultats

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus numériquement par la résolution du modèle à trois températures, en utilisant les paramètres physiques donnés précédemment pour l'or et le diélectrique, silice ou silicium. Nous nous concentrons sur l'échauffement des électrons à la surface libre de l'or $\Delta T_e = T_e(x = 0) - T_0$ et son évolution temporelle, qui peut être directement reliée à la mesure de la réflectivité du métal dans les expériences de thermoréfectance.

La figure 83.a montre l'évolution temporelle de ΔT_e dans le cas or-silicium, pour différentes valeurs de la température T_0 . Pour chaque cas étudié les résultats obtenus en considérant une conductance d'interface électron-phonon nulle ($\sigma_e = 0$) sont également représentés.

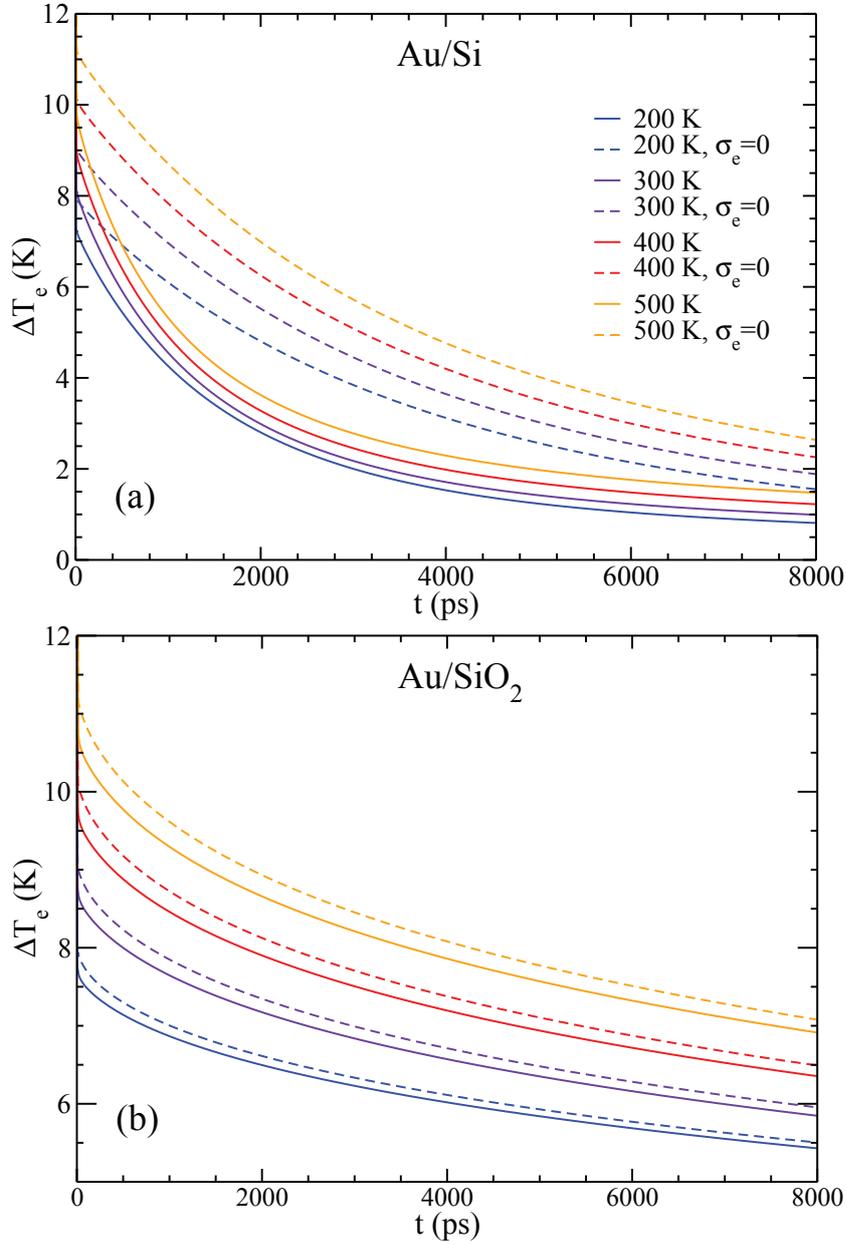


Figure 83: Effet de la conductance d'interface électron-phonon σ_e sur le refroidissement des électrons du métal, obtenu par le modèle à trois températures pour un film fin d'or sur un substrat de silicium (a) et sur un substrat de silice (b). Lignes pleines: Simulations avec σ_e donné par les équations (98). Lignes en tirets: simulations identiques avec $\sigma_e = 0$.

La différence entre les cas $\sigma_e \neq 0$ et $\sigma_e = 0$ est immédiatement visible. De manière évidente, supprimer le canal énergétique offert par le couplage électron-phonon à l'interface résulte en un refroidissement des électrons de l'or beaucoup plus lent. Ainsi après environ 1000 ps, l'échauffement électronique est presque deux fois plus élevé dans le cas $\sigma_e = 0$.

La figure 83.a illustre donc bien la validité de l'hypothèse effectuée à partir des résultats de l'étude théorique des conductances σ_e et σ_p : dans l'intervalle de temps pertinent pour les mesures de thermorélectance (100 – 1000 ps), le couplage électron-phonon à l'interface métal-diélectrique a une forte influence sur le refroidissement de l'or. Cet effet doit donc être pris en compte dans l'analyse des résultats expérimentaux, que le transfert énergétique phonon-phonon seul ne permet pas d'expliquer.

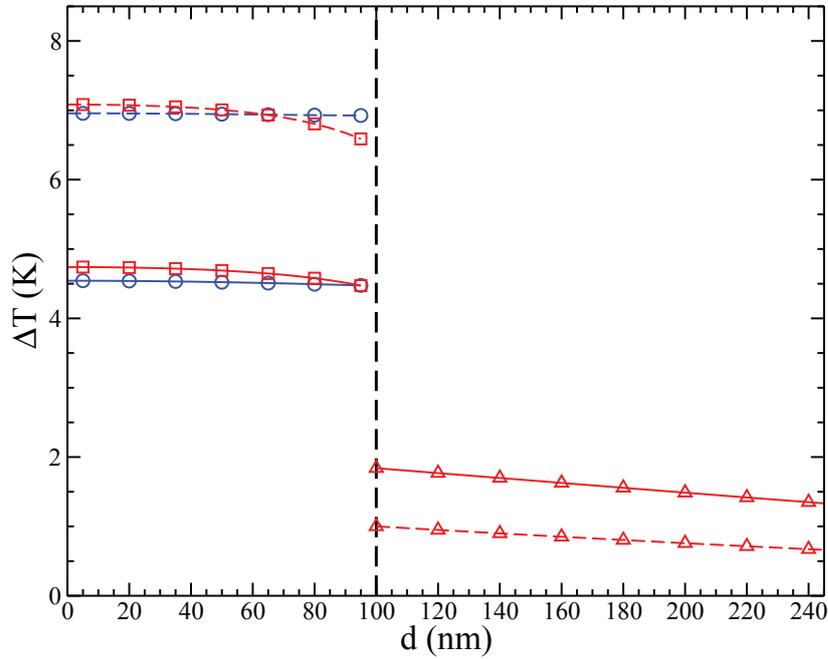


Figure 84: Profil de température ($\Delta T = T - T_0$) des électrons (cercles bleus) et des phonons (carrés et triangles rouges) dans le film métallique et dans le silicium, 1000 ps après le chauffage initial. Les lignes pleines correspondent aux simulations avec σ_e donné par les équations (98), et les lignes en tirets au cas $\sigma_e = 0$.

Soulignons qu'à l'échelle de la nanoseconde que nous étudions ici, les électrons et phonons dans le métal sont pratiquement à l'équilibre, comme illustré par la figure 84. Une légère différence entre la température des électrons et celle des phonons est cependant visible quand $\sigma_e = 0$, en conséquence de la condition aux limites adiabatique imposée dans ce cas aux électrons à l'interface métal-diélectrique.

Afin de quantifier l'effet de σ_e sur le temps de décroissance de T_e , nous introduisons

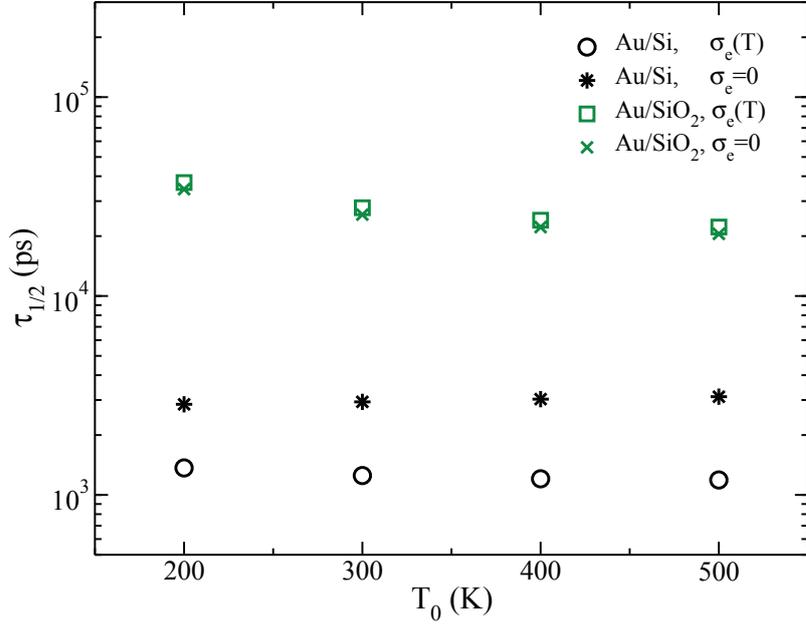


Figure 85: Temps caractéristique de refroidissement $\tau_{1/2}$ pour les systèmes or-silice et or-silicium, en fonction de la température T_0 avant le chauffage. Les symboles ouverts correspondent aux simulations avec σ_e données par les équations (98). Les croix et étoiles correspondent au cas $\sigma_e = 0$.

un temps $\tau_{1/2}$ défini comme la durée nécessaire pour que l'échauffement électronique soit divisé par deux par rapport à sa valeur initiale. $\tau_{1/2}$ est un indicateur simple permettant de caractériser la cinétique de refroidissement qui peut être employé dans les expériences. La figure 85 montre l'évolution de $\tau_{1/2}$ en fonction de la température initiale T_0 . L'effet du couplage électron-phonon à l'interface or-silicium y est clairement visible: en présence de ce canal énergétique le refroidissement électronique est typiquement deux à trois fois plus rapide qu'en son absence. En terme de conductance d'interface apparente, cela correspond à une augmentation de 200% à 300%. Ceci confirme à nouveau que le couplage électron-phonon à l'interface contribue de manière significative au processus de refroidissement dans le métal et à la valeur apparente de la conductance d'interface.

La figure 85 montre que les durées de refroidissement $\tau_{1/2}$ sont presque indépendantes de la température initiale T_0 , que le couplage électron-phonon soit pris en compte ou non, soit si $\sigma_e \neq 0$ et si $\sigma_e = 0$. Ceci peut s'expliquer par l'emploi d'une constante de couplage phonon-phonon constante dans le modèle. L'utilisation d'une conductance σ_e dépendante de T_e ne change pas la dépendance en T_0 .

Nous proposons à présent une dernière illustration de l'influence de la conductance électron-phonon. Nous considérons une interface or-silicium pour laquelle nous faisons varier σ_e sur un large spectre de valeurs. Le temps $\tau_{1/2}$ ainsi obtenu est représenté sur

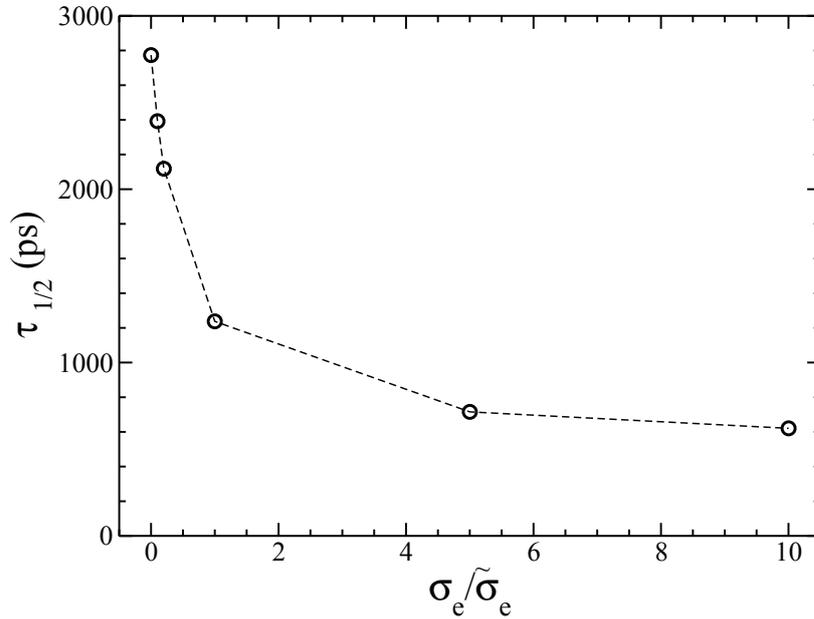


Figure 86: Effet de la conductance d'interface électron-phonon σ_e sur le temps caractéristique de refroidissement $\tau_{1/2}$ pour le système or-silicium. $\tilde{\sigma}_e$ est la valeur de la conductance mesurée expérimentalement [111] et donnée par l'équation (98). Ici $T_0 = 300$ K. La ligne est un guide pour l'oeil.

la figure 86, sur laquelle l'abscisse est normalisée par la valeur extraite de l'expérience et donnée par l'équation (98).

La diminution du temps de refroidissement $\tau_{1/2}$ est très prononcée pour les faibles valeurs de σ_e , ce qui suggère que même un transfert énergétique électron-substrat modéré résulte en une conductance apparente augmentée. Pour des valeurs plus importantes de σ_e , la diminution de $\tau_{1/2}$ s'atténue et tend vers un refroidissement trois fois plus rapide que dans le cas $\sigma_e = 0$. Ceci correspond à un facteur trois pour la conductance d'interface apparente. Notons que si cette valeur très grande de σ_e ($\simeq 1300$ MW/m²/K) n'est pas réaliste pour l'or au vu des valeurs mesurées expérimentalement, elle peut s'avérer pertinente pour décrire des métaux autres que l'or.

Nous avons également caractérisé l'effet de σ_e sur la cinétique de refroidissement d'un système or-silice. Comme illustré par la figure 83 b, la décroissance en température est faiblement dépendante du couplage interfacial électron-phonon. Cette observation est confirmée par la figure 85 sur laquelle $\tau_{1/2}$ apparaît presque insensible à la présence ou non de ce canal énergétique.

La différence relative entre les cas or-silice et or-silicium peut être expliquée par deux facteurs:

- La différence relative entre σ_e et σ_p est beaucoup plus importante dans le cas

or-silicium ($\sigma_e \simeq 2\sigma_p$) que dans le cas or-silice ($\sigma_e \simeq \sigma_p$).

- La conductivité thermique du silicium est deux ordres de grandeur plus grande que celle de la silice. Par conséquent, tout flux énergétique transféré dans le silicium est diffusé rapidement dans le diélectrique, alors que dans la silice l'énergie tend à rester confinée à proximité de l'interface. Dans ce dernier cas, le transfert énergétique provenant du métal est alors ralenti et l'effet de σ_e a moins d'influence sur la cinétique de refroidissement.

IV.4 Application aux nanoparticules cœur-coquille

L'étude présentée précédemment dans ce chapitre conclut à une influence de la conductance d'interface électron-phonon sur le transfert énergétique à l'interface entre un métal et un diélectrique. Outre l'aspect fondamental propre à la compréhension des phénomènes de transfert thermique aux interfaces et l'explication des résultats expérimentaux obtenus par thermoréfectance, il existe un intérêt à l'étude de ces processus pour la génération des nanobulles. En effet, plusieurs équipes emploient des particules de type cœur-coquille or-silicium pour réaliser des expériences de vaporisation explosive [38, 116, 117]. Ce type de nanoparticule offre en outre l'avantage de pouvoir sélectionner la fréquence de résonance plasmon qui dépend des épaisseurs relatives du cœur et de la coquille.

Nous avons donc adapté le modèle à trois températures présenté ci-dessus afin d'étudier l'échauffement de l'eau autour de telles particules. Cette étude n'en est encore qu'à un stade préliminaire mais nous proposons de donner les premiers résultats obtenus. Notre objectif dans un premier temps est de comparer l'efficacité des deux configurations schématisées sur la figure 87 et de mettre en évidence le rôle de la conductance d'interface σ_{ep} .

IV.4.1 Modèle

La figure 87 présente les deux types de configuration que nous étudions. Nous cherchons à savoir laquelle de ces configurations offre le chauffage le plus efficace de l'eau à la surface de la nanoparticule. Les résultats seront également comparés au cas d'une nanoparticule composée uniquement d'or.

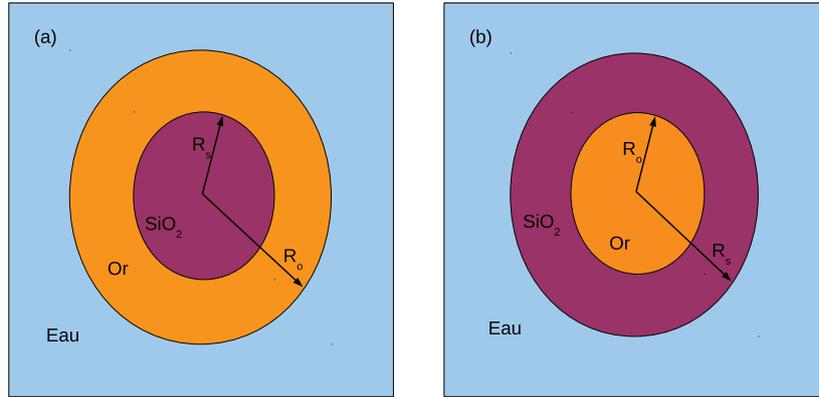


Figure 87: Schéma des configurations considérées. (a) cœur de silice entourée d'une coquille d'or. (b) cœur d'or entouré d'une coquille de silice. Les rayons extérieurs de la couche d'or et de la couche de silice sont notés R_o et R_s respectivement.

Pour effectuer cette étude, nous imposons une température électronique initiale uniforme à la région métallique de la nanoparticule, les phonons du métal étant initialement à température ambiante ($T_\infty = 300$ K), de même que la région occupée par la silice et l'eau environnante. L'échauffement initial des électrons du métal peut être ramené à l'énergie du laser femtoseconde qui permettrait cet échauffement. Nous cherchons alors l'énergie minimale permettant de chauffer l'eau en surface des nanoparticules de $\Delta T_c = 10$ K au dessus de la température ambiante T_∞ . Notons que ce critère n'influence que la valeur de l'énergie à injecter aux électrons, qui varie linéairement avec ΔT_c . Dans l'optique de comparer différentes configurations de nanoparticules, le choix du critère de température n'a donc pas d'influence sur les observations. De même, considérer la température du fluide en surface de la nanoparticule ou à une distance donnée de celle-ci ne modifie pas les résultats.

Nous proposons de ne détailler le modèle que dans le cas où la particule est faite d'un cœur de silice et d'une coquille d'or (voir figure 87-a). Le raisonnement est identique pour la configuration inverse. Nous utiliserons les indices p , e , s pour désigner respectivement les phonons de l'or, les électrons de l'or et la silice. Les paramètres sans indice sont relatifs à l'eau.

Nous ne prenons pas en compte dans le modèle la diffusion des électrons et des

phonons dans l'or, la conductivité thermique du métal étant supérieure de deux ordres de grandeur à celle de la silice et de l'eau (voir à ce propos le tableau 11). L'évolution de la température des électrons et des phonons de l'or s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
V_{\text{or}}c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= -V_{\text{or}}G(T_e - T_p) - S_{\text{or/SiO}_2}\sigma_{\text{es}}(T_e - T_s(R_s)) \\
V_{\text{or}}c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} &= V_{\text{or}}G(T_e - T_p) - S_{\text{or/SiO}_2}\sigma_{\text{ps}}(T_p - T_s(R_s)) \\
&\quad - S_{\text{or/eau}}\sigma_{\text{p-eau}}(T_p - T(R_o))
\end{aligned} \tag{99}$$

où V_{or} est le volume de la coquille d'or et $S_{\text{or/SiO}_2}$ et $S_{\text{or/eau}}$ sont les surfaces de contact or-silice et or-eau respectivement. σ_{ps} et σ_{es} sont les conductances thermiques d'interface or-silice correspondant aux couplages phonon-phonon et électron-phonon respectivement. G est la constante de couplage électron-phonon au sein de l'or. Nous ne prenons pas en compte un possible transfert électron-phonon à l'interface or-eau, aucune donnée ne faisant mention d'un tel type de transfert énergétique.

Paramètre	Unité	Valeur
G	(W/m ³ /K)	2,5 10 ¹⁶
c_e	(J/m ³ /K)	19691,97
c_p	(J/m ³ /K)	2,43 10 ⁶
c_s	(J/m ³ /K)	1,5 10 ⁶
c	(J/m ³ /K)	4,8 10 ⁶
σ_{es}	(MW/m ² /K)	153
σ_{ps}	(MW/m ² /K)	236
$\sigma_{\text{p-eau}}$	(MW/m ² /K)	140
$\sigma_{\text{s-eau}}$	(MW/m ² /K)	1000
λ_p	(W/m/K)	310
λ_s	(W/m/K)	1,6
λ	(W/m/K)	0,61

Tableau 11: Paramètres physiques pour le modèle à trois températures utilisé pour modéliser des particules cœur-coquille.

Dans la silice et l'eau, la diffusion est prise en compte à l'aide de la loi de Fourier:

$$\begin{aligned}
c_s \partial_t T_s &= \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) \\
c \partial_t T &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T)
\end{aligned} \tag{100}$$

Aux interfaces or-silice et or-eau, les conditions aux limites s'écrivent:

$$\begin{aligned}
r = R_s &: -\lambda_s \partial_r T_s = S_{\text{or/SiO}_2}\sigma_{\text{es}}(T_e - T_s(R_s)) + S_{\text{or/SiO}_2}\sigma_{\text{ps}}(T_p - T_s(R_s)) \\
r = R_o &: -\lambda \partial_r T = S_{\text{or/eau}}\sigma_{\text{p-eau}}(T_p - T(R_o))
\end{aligned} \tag{101}$$

La valeur de la conductance d'interface $\sigma_{\text{p-eau}}$ est prise de sorte à correspondre à un angle de contact moyen de 50°. Le tableau 11 recense les valeurs numériques des paramètres thermophysiques employés pour l'or, la silice et l'eau.

IV.4.2 Résultats

Les figures 88-a et 88-b présentent l'énergie seuil E_{seuil} nécessaire pour obtenir un échauffement de l'eau en surface de la nanoparticule de 10 K, dans le cas où le cœur est composé d'or (88-a) et dans le cas où c'est la coquille qui est métallique (88-b). Ces figures montrent tout d'abord que quel que soit le cas envisagé, l'énergie seuil augmente avec la taille des particules. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu pour des sphères composées uniquement d'or.

Sur ces figures, on peut voir que l'énergie seuil est modifiée selon que le couplage électron-phonon est pris en compte ou non. Cependant l'effet de ce couplage n'est pas le même selon que l'on considère un cœur d'or ou de silice. Si le cœur est métallique (figure 88-a), le couplage électron-phonon tend à diminuer l'énergie seuil. En revanche, dans le cas d'un cœur de silice, l'énergie à fournir à la particule pour obtenir l'échauffement de l'eau désiré augmente si ce mode de transfert est pris en compte. On peut donner une analyse qualitative de ces observations, une conclusion plus fine nécessitant l'étude plus approfondie des bilans énergétiques.

Dans le cas d'un cœur d'or, ajouter un mode de transfert énergétique de l'or vers la silice permet de chauffer plus rapidement la silice et par conséquent l'eau en surface. Nous avons évoqué dans l'étude des seuils de vaporisation le rôle critique joué par la diffusion de l'énergie dans l'eau. Plus la surface en contact avec l'eau est chauffée rapidement, moins ces pertes sont importantes. Le seuil énergétique s'en trouve alors diminué, ce qui se produit lorsque le couplage électron-phonon est pris en compte.

Si l'on s'intéresse maintenant au cas d'une coquille d'or, la présence de la silice implique une compétition entre deux canaux énergétiques, l'énergie transférée à la silice n'étant plus disponible pour chauffer l'eau. La prise en compte du couplage électron-phonon augmente le transfert énergétique vers la silice, ce qui ralentit la cinétique de chauffage de l'eau, phénomène amplifié par la diffusion au sein du fluide.

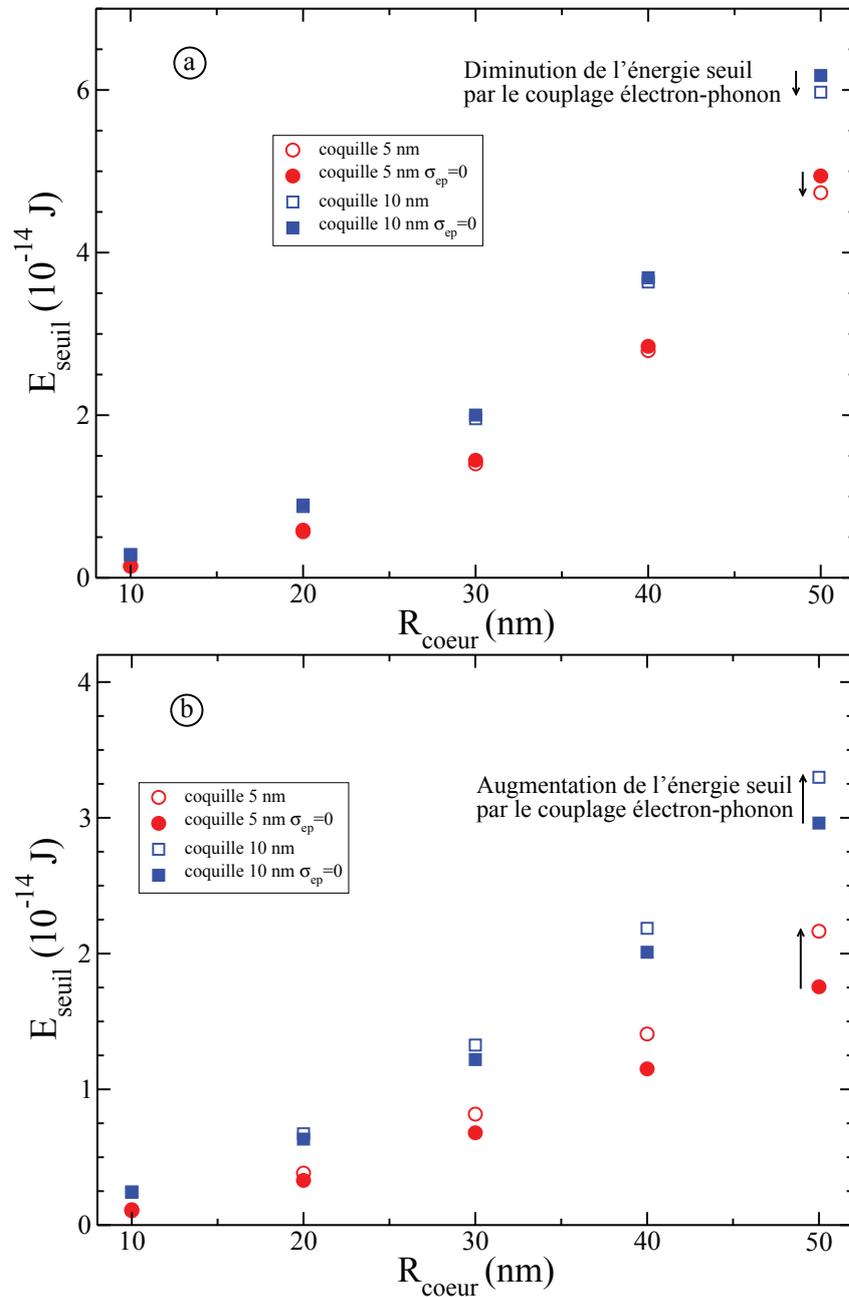


Figure 88: Énergie seuil en fonction du rayon du cœur de la particule cœur-coquille, pour différentes épaisseurs de coquille et suivant que l'on prenne en compte ou non le couplage électron-phonon entre la silice et l'or. (a) Cœur d'or et coquille de silice. (b) Cœur de silice et coquille d'or. Les flèches noires soulignent l'effet de la prise en compte du couplage électron-phonon.

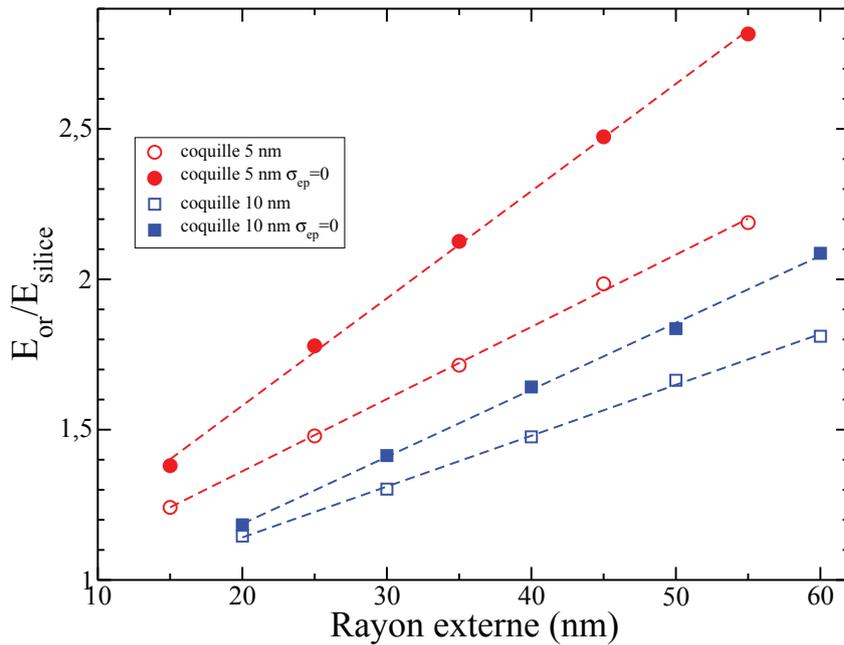


Figure 89: Comparaison des configurations cœur d'or et cœur de silice à l'aide du rapport E_{or}/E_{SiO_2} . Les lignes sont des ajustements linéaires.

Comparons finalement l'énergie seuil obtenue en fonction de la configuration adoptée, à rayon externe de nanoparticule identique. Notons E_{or} l'énergie seuil lorsque le cœur est composé d'or et E_{SiO_2} l'énergie correspondante quand le cœur est composé de silice. La figure 89 présente l'évolution du rapport E_{or}/E_{SiO_2} en fonction du rayon externe de la nanoparticule, pour les différents cas envisagés ci-dessus. On y voit que les particules à cœur d'or requièrent plus d'énergie pour obtenir l'échauffement de l'eau souhaité que les particules à cœur de silice, ceci étant valable quels que soient la taille relative de la coquille et du cœur et le type de couplage or-silice envisagés. Pour les applications, les particules de type cœur de silice-coquille d'or semblent donc plus intéressantes à employer. L'évolution en fonction du rayon extérieur de la particule est linéaire. Là encore, une analyse plus fine des énergies mises en jeu est nécessaire pour expliquer cette évolution.

IV.4.3 Perspectives

Les premiers résultats exposés ici amènent à deux conclusions. Tout d'abord, la prise en compte du couplage électron-phonon à l'interface or-silice a un effet visible sur l'énergie à fournir à la particule pour obtenir un échauffement donné de l'eau. De plus, le type de configuration adopté change la faculté de la nanoparticule à chauffer l'eau à sa surface. Sur la base de ces premières observations, plusieurs perspectives sont envisageables.

Il est tout d'abord nécessaire de mieux comprendre la cinétique de chauffage de l'eau pour mieux définir le bilan énergétique du système. En particulier, l'évaluation de l'énergie diffusée dans le fluide permettra de mieux appréhender l'efficacité des différentes configurations de nanoparticules.

Dans un second temps, il sera intéressant de connaître l'efficacité de ces différentes configurations au-delà du seuil, dans l'optique de définir leur intérêt potentiel pour la production de nanobulles. L'étude des particules simples menée dans les chapitres précédents a montré que le temps de chauffage du fluide est un facteur déterminant pour optimiser la taille des bulles produites. La présence d'une coquille de silice retardant le chauffage du fluide pourrait permettre dans ces circonstances d'améliorer la conversion de l'énergie du laser en énergie mécanique.

Enfin, il serait intéressant de comparer ces résultats à la configuration présentée par Lapotko et al. d'une particule d'or creuse (hollow particle) [92]. Ce type de particule présente un rapport surface/volume diminué par rapport à une particule sphérique, ce qui limite les pertes énergétiques comme c'est le cas pour les particules à cœur de silice.

Conclusion et perspectives

L'objectif du travail de thèse présenté dans ce document est l'étude des nanobulles formées autour de nanoparticules métalliques chauffées par un pulse laser, phénomène désigné sous le terme d'ébullition explosive. Plusieurs groupes rapportent des résultats concernant l'observation de ces bulles de taille nanométrique, qui possèdent une durée de vie de l'ordre de la centaine de picosecondes à quelques nanosecondes. Par des méthodes de spectroscopie et d'imagerie électronique, certains groupes ont pu mesurer des caractéristiques de ces bulles, parmi lesquelles leur rayon maximum et leur durée de vie. La génération des nanobulles étant un processus à seuil, plusieurs groupes se sont également intéressés à la fluence laser minimale donnant lieu à l'ébullition explosive. Si des expériences existent qui prouvent l'existence de ces nanobulles, il n'y a pas à notre connaissance de modèle permettant de comprendre les aspects dynamiques et énergétiques liés à leur génération et à leur évolution temporelle.

À l'aide d'un modèle établi spécifiquement dans cette optique, nous avons apporté des réponses à certaines des questions fondamentales soulevées par les observations expérimentales. Notre modèle tient compte de la thermodynamique du fluide et des effets capillaires. Le couplage thermique du fluide avec la nanoparticule prend deux formes distinctes, le transfert énergétique pouvant être d'origine conductive ou balistique selon l'état thermodynamique du fluide au contact du solide. Enfin, la résolution de ce modèle par la méthode des différences finies permet d'accéder aux échelles de temps et d'espace pertinentes au vu des protocoles expérimentaux.

Dans un premier temps, nous avons présenté l'évolution suivie par le fluide avant la production d'une nanobulle et pendant sa durée d'existence. Notre modèle nous donne accès directement à la densité, la pression et la température en tout point du fluide et à chaque instant. Il nous est donc possible de caractériser son état thermodynamique local.

Nous avons observé l'établissement de deux phases quasi-homogènes à des instants très courts après la génération d'une nanobulle. Dans la bulle de vapeur, la température et la pression diminuent très rapidement lors de la croissance de la bulle, suivant une évolution adiabatique. Lors de l'effondrement de la bulle, la vapeur se comporte de manière isotherme. Au sein du liquide, une onde de pression est émise lorsque la vaporisation explosive a lieu. Le liquide à la surface de la bulle se trouve ensuite en dépression lors de la croissance puis de l'effondrement de la nanobulle.

La caractérisation de l'évolution au sein de la vapeur et du liquide nous a permis d'utiliser l'équation de Rayleigh-Plesset pour modéliser la dynamique de la bulle. En outre, le recours à cette équation permet d'expliquer la forte asymétrie dans l'évolution temporelle du rayon des nanobulles, observée dans les expériences et dans nos simulations.

La seconde étape de notre analyse nous a amenés à décrire le seuil de génération des nanobulles. Nous avons pu montrer que le critère pour la vaporisation explosive est le

franchissement de la température spinodale de l'eau (550 K à pression atmosphérique), à une distance de la surface de la nanoparticule comprise entre 1 nm et 2 nm.

Ayant identifié ce critère, nous avons pu établir un modèle reposant uniquement sur les équations de transfert et de diffusion thermiques qui permet de retrouver les résultats du modèle hydrodynamique. Ce modèle simplifié offre l'opportunité d'étudier des phénomènes que nous ne prenions pas en compte précédemment, en particulier la fusion possible des nanoparticules.

En comparant nos résultats avec ceux reportés par les expérimentateurs, nous avons pu confirmer la pertinence de notre critère pour la vaporisation explosive. Nous avons également constaté que d'après nos résultats, les nanobulles observées expérimentalement impliquent toujours la fusion des nanoparticules.

Dans un troisième temps, nous avons analysé plus précisément les aspects énergétiques liés à la croissance des nanobulles, dans le cas d'un pulse laser femtoseconde. Nous avons pu distinguer trois régimes de croissance des nanobulles, en fonction de la puissance du laser.

Dans le premier régime, qualifié de régime de perte, une grande partie de l'énergie cédée par la nanoparticule au fluide est perdue par diffusion au sein du fluide. Ce constat met en évidence le rôle crucial joué par la résistance thermique d'interface entre le solide et le fluide. Cette résistance, qui retarde le transfert thermique à la surface de la nanoparticule, entraîne des temps de vaporisation très longs aux faibles fluences du laser, cause des pertes énergétiques par diffusion.

Lorsque la fluence du laser est augmentée, un second régime, dit efficace, s'établit. Le volume maximal des nanobulles est alors proportionnel à la fluence du laser. Simultanément le rendement de la conversion énergétique de l'énergie du laser en énergie mécanique diminue, la particule conservant la plus grande fraction de l'énergie initialement injectée.

Enfin, aux très hautes fluences, un régime dit balistique est mis en jeu. L'augmentation très forte de la conductance d'interface lorsque la vaporisation se produit tend à isoler thermiquement la nanoparticule de la vapeur à son contact. Nous avons mis en avant une autre voie de transfert énergétique, d'origine balistique, entre la nanoparticule et l'interface liquide-vapeur. Nous avons montré que la prise en compte de ce type de transfert est indispensable pour expliquer les observations expérimentales.

Enfin, nous nous sommes intéressés au transfert thermique à l'interface entre un métal et un diélectrique. Cette étude est motivée par de récentes mesures expérimentales par thermoréfectance, qui montrent que le couplage phonon-phonon seul ne permet pas d'expliquer le transfert thermique interfacial qui a lieu en présence de ce type d'interface. Nous avons mis en avant une seconde voie de transfert, basée sur le couplage des électrons du métal avec les modes de vibrations du diélectrique.

Une étude théorique préliminaire a permis de confirmer qualitativement l'importance de ce phénomène sur plusieurs types de matériau, la conductance électron-phonon prenant des valeurs sensiblement semblables à la conductance phonon-phonon.

Nous avons prolongé cette étude par la modélisation d'un cas réel, à savoir l'analyse des échanges thermiques entre un film d'or chauffé par laser et deux types de substrats, la silice et le silicium. Nous avons observé une augmentation de la conductance thermique d'interface apparente, qui confirme la nécessité de prendre en compte le couplage électron-phonon dans l'analyse des résultats expérimentaux.

Finalement, nous avons appliqué un modèle identique à des nanoparticules hétérogènes de type cœur-coquille or-silice, utilisées dans certaines expériences pour la génération de nanobulles. Les résultats préliminaires obtenus laissent présager une augmentation du rendement de la conversion de l'énergie du laser en énergie mécanique pour la croissance de la bulle.

Les résultats résumés ci-dessus répondent à plusieurs questions fondamentales concernant la génération et la dynamique des nanobulles. Une connaissance plus approfondie des phénomènes physiques mis en jeu est en outre nécessaire pour orienter les protocoles expérimentaux, notamment pour les applications dans le domaine biomédical.

Les éléments évoqués dans ce manuscrit ouvrent également plusieurs voies pour des études ultérieures:

Recherche des conditions optimales de génération des nanobulles: Il serait tout d'abord intéressant d'acquérir plus d'informations sur l'effet de la durée du pulse laser sur les caractéristiques des nanobulles. Soulignons que l'utilisation de pulses longs induit de nouvelles contraintes. En effet l'utilisation de pulses femtosecondes, qui fait l'objet du travail présenté ici, permet un découplage des échelles de temps. Pour ces pulses ultracourts, le temps caractéristique du couplage électron-phonon est largement inférieur au temps d'apparition des bulles à la fluence seuil et en constitue une limite inférieure aux hautes fluences. Si l'on s'intéresse à des pulses longs, le temps d'apparition des bulles peut devenir inférieur à la durée du pulse, comme nous l'avons succinctement évoqué à partir de résultats préliminaires. Dans ces circonstances, la section efficace d'absorption des particules dépendant de leur environnement proche, il est nécessaire de tenir compte de la diminution de l'énergie laser effectivement absorbée par les nanoparticules une fois qu'une bulle est produite.

Le modèle purement diffusif présenté dans ce manuscrit trouve ici son intérêt. Ce modèle permet en effet une détermination rapide des seuils de vaporisation. Il offre l'opportunité de connaître l'état thermodynamique de la nanoparticule avant et au

moment où la vaporisation se produit. On peut donc de manière systématique rechercher le seuil d'apparition des bulles en fonction de la durée du pulse et du rayon des particules. Dans le cadre des applications pour le biomédical, ce modèle simplifié permet de trouver les conditions telles que seuls les effets curatifs ou de diagnostic se produisent, aux dépens d'effets néfastes pour les cellules (fusion des particules ou fluence laser dépassant les standards réglementaires par exemple).

Le même objectif peut être atteint en variant le type de particule considéré. Nous avons mené des études préliminaires sur des particules de type cœur-coquille et sur des nanobâtonnets. Il est nécessaire d'approfondir cette étude, en tenant compte ici encore des variations possibles des propriétés optiques des particules avec leur nature.

Modification des propriétés du fluide: Une autre piste pour la poursuite du travail présenté dans ce manuscrit consiste à changer les propriétés du fluide considéré. La plus grande partie des résultats expérimentaux sont obtenus pour des solutions aqueuses de nanoparticules. On peut cependant envisager trois développements à notre étude.

La première voie à explorer suppose de rendre compte de la présence d'ions dans le fluide environnant la nanoparticule. Cela permettrait de mieux reproduire les expériences menées in-vivo. La façon dont ces ions réagissent aux forts gradients thermiques est une question encore ouverte. Leur influence sur la résistance thermique d'interface, sensible à la composition du fluide et essentielle pour comprendre la génération des nanobulles, est notamment un point à approfondir.

Une seconde perspective pourrait être l'étude de l'initiation de réactions chimiques ou de séparation de phases par le chauffage des nanoparticules. Les forts échauffements dans le fluide au contact de la nanoparticule pourraient déclencher localement de tels effets. Ceci est déjà envisagé dans des expériences de distillation provoquée par exposition de solutions de nanoparticules au rayonnement solaire et permet d'atteindre des rendements supérieurs à ceux donnés par les méthodes classiques. On peut évoquer également à ce titre les protocoles médicaux utilisant des particules pour l'acheminement d'agents actifs dans les cellules (particules cargo), qui libèrent ces substances par rupture de liaisons inter-moléculaires sous l'effet d'un échauffement. Enfin, on peut envisager l'utilisation des nanoparticules chauffées pour le déclenchement d'une nano-explosion auto-entretenu, si le milieu fluide considéré contient des agents réactifs pouvant provoquer une réaction exothermique. Dans tous ces cas de figure, l'effet recherché est un processus à seuil et nous pouvons employer les outils décrits dans ce manuscrit pour évaluer les conditions optimales menant à l'échauffement nécessaire.

Prise en compte d'effets collectifs: Évoquons pour finir l'une des pierres angulaires de l'étude des nanobulles, qui consiste à prendre en compte les effets collectifs. L'un des intérêts de la modélisation, outre la compréhension de problèmes fondamentaux, est de pouvoir expliquer des observations expérimentales. Ainsi, que ce soit dans le domaine biomédical ou pour la conception de nouvelles méthodes de récupération d'énergie, les échauffements mesurés peuvent être supérieurs de deux ordres de grandeur à ceux estimés par les modèles à particule unique. La prise en compte d'effets collectifs est la

piste la plus crédible qui permettrait de comprendre de tels échauffements. Dans cette optique, un modèle thermodynamique et hydrodynamique tel que nous l'avons établi peut servir de base de travail, mais devra être complété par des considérations plus larges sur de possibles couplages optiques entre particules.

Références bibliographiques

- [1] A. Siems, S.A.L. Weber, J. Boneberg et A. Plech, Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles, *New Jour. Phys.* **13** (2011) 043018
- [2] D. Lapotko, Plasmonic nanobubbles as tunable cellular probes for cancer therapeutics *Cancers* **3** (2011) 802
- [3] F. Alexis, E. M. Pridgen, R. Langer et O. C. Farokhzad, Nanoparticle technologies for cancer therapy, *Handb Exp Pharmacol.* **197** (2010) 55-86
- [4] J. W. Strutt (3^{ème} Baron Rayleigh), On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity, *Philosophical magazine* **34** (1917) 94-98
- [5] M. S. Plesset et A. Prosperetti, Bubble dynamics and cavitation, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **9** (1977) 145-185
- [6] W. Lauterborn et T. Kurz, Physics of bubble oscillations, *Rep. Prog. Phys.* **73** (2010) 106501
- [7] M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt et D. Lohse, Single-bubble sonoluminescence, *Rev. Mod. Phys.* **74** 425
- [8] H. Lin, B. D. Storey et A. J. Szeri, Inertially driven inhomogeneities in violently collapsing bubbles: the validity of the Rayleigh-Plesset equation, *J. Fluid Mech.* **452** (2002) 145-162
- [9] E. Can et A. Prosperetti, A level set method for vapor bubble dynamics, *J. Comput. Phys.* **231** (2012) 1533–1552
- [10] F. D. Gaitan et A. L. Crum, An experimental investigation of acoustic cavitation in gaseous liquids, *National center for physical acoustics* (1990)
- [11] E. M. Englert, A. McCarn et G. A. Williams, Luminescence from laser-induced bubbles in water-glycerol mixtures: Effect of viscosity, *Phys. Rev. E* **83** (2011) 046306
- [12] D. Fuster, C. Dopazo et G. Hauke, Liquid compressibility effects during the collapse of a single cavitating bubble, *J Acoust Soc Am.* **129** (2011) 122-31
- [13] S. J. Shaw et P. D. M. Spelt, Shock emission from collapsing gas bubbles, *J. Fluid Mech.* **646** (2010) 363-373
- [14] R. Toegel, S. Luther et D. Lohse, Viscosity destabilizes sonoluminescing bubbles, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 114301

- [15] D. X. Hammer, R. J. Thomas, G. D. Noojin, B. A. Rockwell, P. K. Kennedy et W. P. Roach, Experimental investigation of ultrashort pulse laser-induced breakdown thresholds in aqueous media, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **32** (1996) 670-678
- [16] A. Vogel, J. Noack, G. Httman et G. Paltauf, Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues, *Appl. Physics B* **81** (2005) 1015-1047
- [17] Vidéo déposée sur Youtube montrant la génération d'une bulle dans de l'eau pure: www.youtube.com/watch?v=mjKMs-Y1Nm4 . Conditions expérimentales données dans la description: Laser 150fs Ti:Sa, 15 μ J, fréquence du pulse 200 Hz, longueur d'onde 400 nm (2^{nde} harmonique). La vidéo est prise avec une caméra rapide.
- [18] S.B. Kiselev, Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids, *Physica A* **269** (1999) 252268
- [19] J.F. Ely et S.B. Kiselev, Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids, *Physica A* **299** (2001) 357370
- [20] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas et J. L. West, Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *PNAS* **100** (2003) 1354913554
- [21] Y. Arita, M. Antkowiak, V. Venugopalan, F. J. Gunn-Moore et K. Dholakia, Dynamics of primary and secondary microbubbles created by laser-induced breakdown of an optically trapped nanoparticle, *Phys. Rev. E* **85** (2012) 016319
- [22] X. Huang , I. H. El-Sayed , W. Qian et M. A. El-Sayed , Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods, . *Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (6), pp 21152120
- [23] D. Wen, Intracellular hyperthermia: Nanobubbles and their biomedical applications, *Int. J. Hyperthermia* **25** (2009) 533-541
- [24] S. Jain, D. G. Hirst et J. M. O'Sullivan, Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy, *Br. J. Radiol.* **85** (2012) 101113
- [25] P. M. Bendix, S. Nader, S. Reihani et L. B. Oddershede, Direct measurements of heating by electromagnetically trapped gold nanoparticles on supported lipid bilayers, *ACS Nano* **4** (2010) 2256
- [26] P. Koblinski, D. G. Cahill, A. Bodapati, C. R. Sullivan et T. A. Taton, Limits of localized heating by electromagnetically excited nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 054305
- [27] Z. Qin et J.C. Bischof, Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1191

- [28] D. Lapotko, Therapy with gold nanoparticles and lasers: what really kills the cells?, *Nanomedicine* **4** (2009) 253-256
- [29] X. Liu, M. C. Lloyd, I. V. Fedorenko, P. Bapat, T. Zhukov et Q. Huo, Enhanced imaging and accelerated photothermalysis of A549 human lung cancer cells by gold nanospheres, *Nanomedicine* **3** (2008) 617-626
- [30] D. Lapotko, Optical excitation and detection of vapor bubbles around plasmonic nanoparticles, *Optics Express* **17** (2009) 2538-2556
- [31] E. Y. Lukianova-Hleb et D. O. Lapotko, Influence of transient environmental photothermal effects on optical scattering by gold nanoparticles, *Nano Lett.* **9** (2009) 2160
- [32] E. Y. Lukianova-Hleb, X. Ren, P. E. Constantinou, B. P. Danysh, D. L. Shenefelt, D. D. Carson, M. C. Farach-Carson, V. A. Kulchitsky, X. Wu, D. S. Wagner et D. O. Lapotko, Improved cellular specificity of plasmonic nanobubbles versus nanoparticles in heterogeneous cell systems, *PLOS One* **7** (2012) e34537
- [33] E. Y. Lukianova-Hleb, M. B. Mutonga et D. O. Lapotko, Cell-specific multifunctional processing of heterogeneous cell systems in a single laser pulse treatment, *ACS Nano* **6** (2012) 10973-10981
- [34] M.G.B. Ashiq, M.A.Saeed, N. Ibrahim et M.Shahid, Laser induced Coulomb explosion of gold nanoparticles: application of nanophotolysis for breast cancer, *Journal of intense pulsed laser and applications in advanced physics*, **2** (2012) 13
- [35] M. G. B. Ashiq, M. A. Saeed, B. A. Tahir, N. Ibrahim et M. Nadeem, Breast cancer therapy by laser-induced Coulomb explosion of gold nanoparticles, *Chin. J. Cancer Res.* **25** (2013) 756761.
- [36] R. R. Letfullin, C. Joenathan, T. F. George, V. P. Zharov, Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer, *Nanomedicine (Lond)* **1** (2006) 473-480.
- [37] S. V. Boriskina, , H. Ghasemi et G. Chen, Plasmonic materials for energy: from physics to applications, *Materials Today* **16** (2013) 375386
- [38] O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal, P. Norlander, N. J. Halas, Solar vapor generation enabled by nanoparticles, *ACS Nano* **7** (2013) 42
- [39] Site Internet de la société Greensun Energy, www.greensun.biz/. Consulté le 14/09/2014.
- [40] Vidéo proposée par le site Internet National Geographic News, news.nationalgeographic.com/news/2009/09/090914-solar-video-ap.html, concernant une nouvelle génération de panneaux solaires employant des nanoparticules. Consulté le 14/09/2014.

- [41] Article du 23 juillet 2009 intitulé "Solar energy in Israel, it's a knockout. Two novel approaches to making electricity from sunlight", publié sur le site Internet de The Economist, www.economist.com/node/14082027. Consulté le 14/09/2014.
- [42] A. Polman, Solar steam nanobubbles, *ACS Nano* **7** (2013) 15-18
- [43] P. K. Jaina, I. H. El-Sayedb et M. A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, *Nano Today* **2** (2007) 1829
- [44] W. Ni, X. Kou, Z. Yang et J. Wang, Tailoring longitudinal surface plasmon wavelengths, scattering and absorption cross sections of gold nanorods, *ACS Nano* **2** (2008) 677686
- [45] E. C. Cho, C. Kim, F. Zhou, C. M. Cobley, K. H. Song, J. Chen, Z.-Y. Li, L. V. Wang et Y. Xia, Measuring the optical absorption cross-sections of Au-Ag nanocages and Au nanorods by photoacoustic imaging, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 90239028
- [46] G. S. He, J. Zhu, K.-T. Yong, A. Baev, H.-X. Cai, R. Hu, Y. Cui, X.-H. Zhang et P. N. Prasad, Scattering and absorption cross-section spectral measurements of gold nanorods in water, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 28532860
- [47] D. Wang, M. T. Carlson et H. H. Richardson, Absorption cross section and interfacial thermal conductance from an individual optically excited single-walled carbon nanotube, *ACS Nano* **5** (2011) 73917396
- [48] O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, M. Lee et A. Ben-Yakar, Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses, *J. Phys. D* **41** (2008) 185501
- [49] V. Juvé, M. Fernanda Cardinal, A. Lombardi, A. Crut, P. Maioli, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, N. Del Fatti et Fabrice Vallée, Size-dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles: single gold nanorods, *Nano Lett.* **13** (2013) 22342240
- [50] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto et E. P. Ippen, Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1962
- [51] C. K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, et J. G. Fujimoto, Femtosecond investigation of electron thermalization in gold, *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 12365(R)
- [52] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, et J. G. Fujimoto, Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 15337
- [53] N. del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos et F. Vallée, Nonequilibrium electron dynamics in noble metals, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16956

- [54] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jhnke et E. Matthias, Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals, *Chemical Physics* **251** (2000) 237258
- [55] V. Juvé, M. Scardamaglia, P. Maioli, A. Crut, S. Merabia, L. Joly, N. Del Fatti et F. Vallée, Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 195406
- [56] J. H. Hodak, A. Henglein et G. V. Hartland, Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 5942
- [57] P. B. Allen, Theory of thermal relaxation of electrons in metals, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1460
- [58] J. Huang, Y. Zhang et J. K. Chen, Ultrafast solid-liquid-vapor phase change of a thin gold film irradiated by femtosecond laser pulses and pulse trains, *App. Phys. A* **95** (2009) 643-653
- [59] M. Hu et G. V. Hartland, Heat dissipation for Au particles in aqueous solution: relaxation time versus size, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 70297033
- [60] M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, V. Salgueiriño-Maceira et L. M. Liz-Marzán, Heat dissipation in gold-silica core-shell nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 767-772
- [61] M. B. Mohamed, T. S Ahmadi, S. Link, M. Braun, M. A. El-Sayed, Hot electron and phonon dynamics of gold nanoparticles embedded in a gel matrix, *Chem. Phys. Lett.* **343** (2001) 55-63
- [62] A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen et G. von Plessen, Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 195423
- [63] S Inasawa, M. Sugiyama, S. Noda, Y. Yamaguchi, Spectroscopic study of laser-induced phase transition of gold nanoparticles on nanosecond time scales and longer *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3114
- [64] P. Buffat et J-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A* **13** (1976) 2287
- [65] J.R. Sambles, An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **324** (1971) 339
- [66] J.-H. Shim, B.-J. Lee, Y. W. Cho, Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: a molecular dynamics study, *Surface science* **512** (2002) 262-268

- [67] L.J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat, Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 2248
- [68] H. Sakai, Surface-induced melting of small particles, *Surface Science* **351** (1996) 285291
- [69] Y. Zhang et J.K. Chen, Ultrafast melting and resolidification of gold particle irradiated by pico- to femtosecond lasers, *Journal of applied physics* **104** (2008) 054910
- [70] D. S. Ivanov et L. V. Zhigilei, Kinetic limit of heterogeneous melting in metals, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 195701
- [71] Z. L. Wang, J. M. Petroski, T. C. Green et Mostafa A. El-Sayed, Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 61456151
- [72] J.-L. Barrat et F. Chiaruttini, Kapitza resistance at the liquid solid interface, *Mol. Phys.* **101** (2003) 1605
- [73] E.T. Swartz et R.O. Pohl, Thermal boundary resistance, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 605
- [74] D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merlin et S.R. Philpot, Nanoscale thermal transport, *J. App. Phys.* **93**(2003) 793
- [75] J. C. Duda et P. E. Hopkins, Systematically controlling Kapitza conductance via chemical etching, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 111602
- [76] Z.B. Ge, D.G. Cahill et P.V. Braun, Thermal conductance of hydrophilic and hydrophobic interfaces, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 186101
- [77] P. Hopkins, M. Baraket, E. V. Barnat, B. E. Beechem, S. P. Kearney, J. C. Duda, J. T. Robinson et S. G. Walton, Manipulating thermal conductance at metal-graphene contacts via chemical functionalization, *NanoLetters* **12** (2012) 590
- [78] P. E. Hopkins, Thermal Transport across Solid interfaces with Nanoscale Imperfections: Effects of Roughness, Disorder, Dislocations, and Bonding on Thermal Boundary Conductance, *ISRN Mechanical Engineering* **2013** (2013)
- [79] R.J. Stoner et H.J. Maris, Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 16373
- [80] P. E. Hopkins, J. C. Duda, B. Kaehr, X. W. Zhou, C. Y. Peter Yang et R. E. Jones, Ultrafast and steady-state laser heating effects on electron relaxation mechanisms in thin gold films, *App. Phys. Lett.* **103** (2013) 211910
- [81] Lyeo H-K et D.G. Cahill, Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 144301

- [82] N. Shenogina, R. Godawat, P. Keblinski et S. Garde, How wetting and adhesion affect thermal conductance of a range of hydrophobic to hydrophilic aqueous interfaces, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 156101
- [83] Z. Liang, W. Evans et P. Keblinski, Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of thermal conductance at solid-gas interfaces, *Phys. Rev. E* **87** (2013) 022119
- [84] M. Hu, S. Shenogin, P. Keblinski et N. Ravivikar, Thermal energy exchange between carbon nanotube and air, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 231905
- [85] V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer et A. Plech, Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water, *J Chem Phys.* **14** (2006) 184702
- [86] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, M. Wulff, Thermal dynamics in laser excited metal nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **401** (2005) 565569
- [87] E. Y. Lukianova-Hleb et D. O. Lapotko, Experimental techniques for imaging and measuring transient vapor nanobubbles, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 264102
- [88] É. Boulais, R. Lachaine et M. Meunier, Plasma mediated off-resonance plasmonic enhanced ultrafast laser-induced nanocavitation, *Nano Lett.* **12** (2012) 4763-4769
- [89] É. Boulais, R. Lachaine et M. Meunier, Plasma-mediated nanocavitation and photothermal effects in ultrafast laser irradiation of gold nanorods in water, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 93869396
- [90] S. Glod, D. Poulikakos, Z. Zhao et G. Yadigaroglu, An investigation of microscale explosive vaporization of water on an ultrathin Pt wire, *Int. J. Heat Mass Transfert* **45** (2002) 367-379
- [91] T. Katayama, K. Setoura, D. Werner, H. Miyasaka et S. Hashimoto, Picosecond-to-nanosecond dynamics of plasmonic nanobubbles from pump-probe spectral measurements of aqueous colloidal gold nanoparticles, *Langmuir* **30** (2014) 95049513
- [92] E. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, S. Lee, R. A. Drezek, J.H. Hafner et D.O. Lapotko, Plasmonic nanobubbles as transient vapor nanobubbles generated around plasmonic nanoparticles, *ACS Nano* **4** (2010) 2109
- [93] A. Onuki, Dynamic van der Waals theory, *Phys. Rev. E* **75** (2007) 036304
- [94] R. Teshigawara et A. Onuki, Spreading with evaporation and condensation in one-component fluids, *Phys. Rev. E* **82** (2010) 021603
- [95] J. S. Rowlinson et B. Widom, Molecular theory of capillarity, *Dover Publications* (2002)

- [96] K. Scheiwzer et E. J. Saltzman, Activated hopping, barrier fluctuations, and heterogeneity in glassy suspensions and liquids, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19729-19741
- [97] Site Internet du National Institute of Standards and Technology, rattaché à l'US Department of Commerce: webbook.nist.gov/chemistry/
- [98] G. Baffou et H. Rigneault, Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 035415
- [99] S. Merabia, P. Keblinski, L. Joly, L.J. Lewis et J.-L. Barrat, Critical heat flux around strongly heated nanoparticles, *Phys. Rev. E* **79** (2009) 021404
- [100] M. Bond et H. Struchtrup, Mean evaporation and condensation coefficients based on energy dependent condensation probability, *Phys. Rev. E* **70** (2004) 061605
- [101] A. Prosperetti et M. S. Plesset, Vapour-bubble growth in a superheated liquid, *J. Fluid Mech.* **85** (1978) 349-368
- [102] V. Kotaidis et A. Plech, Cavitation dynamics on the nanoscale, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 213102
- [103] M. Matsumoto, Molecular dynamics simulation of interphase transport at liquid surfaces, *Fluid Phase Equilibria* **125** (1996) 195-203
- [104] J. Barrett et C. Clement, Kinetic evaporation and condensation rates and their coefficients, *Journal of colloid and interface science* **150** (1992) 352-364
- [105] M. L. Huberman, et A. W. Overhauser, Electronic Kapitza conductance at a diamond-Pb interface, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 2865
- [106] A. Sergeev, Electronic Kapitza conductance due to inelastic electron-boundary scattering, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R10199-R10202
- [107] G. Mahan, Kapitza thermal resistance between a metal and a nonmetal, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 075408
- [108] Z. Lin, L. Zhigilei et V. Celli, Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075133
- [109] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz et L. V. Tanatarov, Relaxation between electrons and the crystalline lattice, *Sov. Phys. JETP* **4** (1957) 173
- [110] J. C. Duda, P. E. Hopkins, J. L. Smoyer, M. L. Bauer, T. S. English, C. B. Saltonstall et P. M. Norris, On the assumption of detailed balance in prediction of diffusive transmission probability during interfacial transport, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **14** (2010) 21

- [111] P. E. Hopkins, J. L. Kassebaum et P. M. Norris, Effects of electron scattering at metal-nonmetal interfaces on electron-phonon equilibration in gold films, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 023710
- [112] R. B. Wilson, J. P. Feser, G. T. Hohensee, et D. G. Cahill, Limits to thermal transport in nanoscale metal bilayers due to weak electron-phonon coupling in Au and Cu, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 144305
- [113] S. Redner, A guide to first-passage processes, *Cambridge University Press* (2001)
- [114] P. Jund et R. Jullien, Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 13707
- [115] C. J. Glassbrenner et G. A. Slack, Thermal conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the melting point, *Phys. Rev.* **134** (1964) A1058
- [116] O. Neumann, C. Feronti, A. D. Neumann, A. Dong, K. Schell, B. Lu, E. Kim, M. Quinn, S. Thompson, N. Grady, P. Nordlander, M. Oden et N. J. Halas, Compact solar autoclave based on steam generation using broadband light-harvesting nanoparticles, *PNAS*, **110**, (2013) 11677-11681
- [117] R. Huschka, J. Zuloaga, M. W. Knight, L. V. Brown, P. Nordlander et N. J. Halas, Light-Induced Release of DNA from Gold Nanoparticles: Nanoshells and Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 1224712255
- [118] P.G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics* **57**, (1985) 827
- [119] S. Merabia, S. Shenoguin, L. Joly, P. Koblinski, J.-L. Barrat, Heat transfer from nanoparticles: A corresponding state analysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** (2009) 15113
- [120] J. R. T. Seddon, H. J. W. Zandvliet et D. Lohse, Knudsen gas provides nanobubble stability, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 116101
- [121] R. J. Stevens, A. N. Smith, et P. M. Norris, Measurement of thermal boundary conductance of a series of metal-dielectric interfaces by the transient thermoreflectance technique, *J. Heat Transfer* **127** (2005) 315
- [122] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, Solid State Physics, *Harcourt College Publishers* (1976)

Annexes

Annexe A : Détails du calcul de la tension superficielle et du profil de l'interface liquide-vapeur

Dans cette annexe, nous proposons de détailler le raisonnement menant à la tension superficielle et au profil de densité interfacial à partir de l'expression choisie pour la densité d'énergie libre du fluide. Dans ce qui suit, on notera ρ_{liq} (respectivement ρ_{vap}) la densité d'équilibre à coexistence de part et d'autre de l'interface dans le liquide (respectivement dans la vapeur). Les densités d'énergie libre correspondantes seront notées f_{liq} et f_{vap} , ou f_{VDW} si la phase homogène en question n'est pas précisée.

Rappelons tout d'abord l'expression de la densité d'énergie libre:

$$f[\rho(\vec{r})] = f_{\text{VDW}}[\rho(\vec{r})] + \frac{w}{2}(\vec{\nabla}\rho(\vec{r}))^2 \quad (102)$$

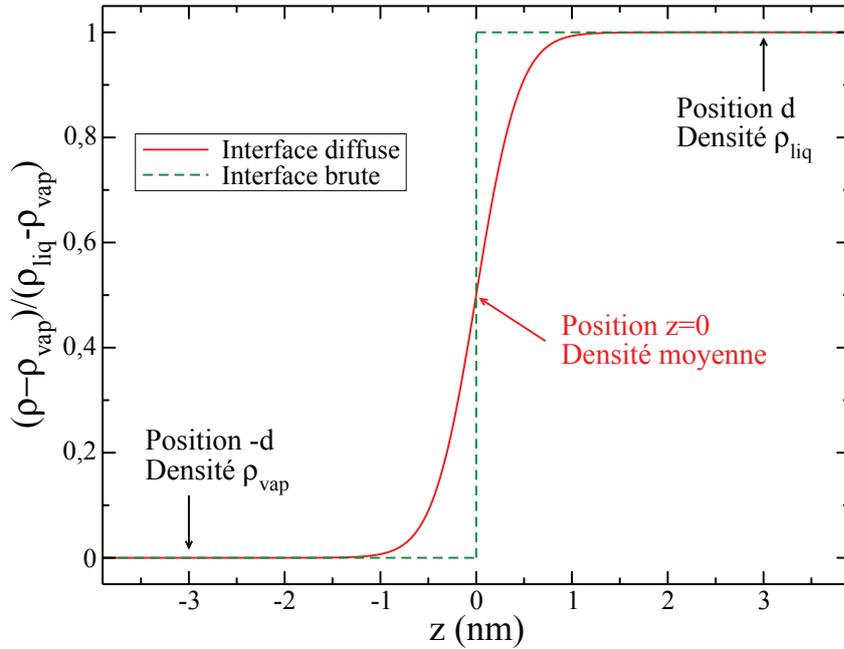


Figure 90: Schéma représentant le profil de densité d'une interface liquide-vapeur diffuse (trait continu rouge), comparé avec une interface "brute" (tirets verts). Les régions comprises entre ces deux courbes sont celles où apparaît l'excès d'énergie représenté par les équations (103). Pour le calcul de l'intégrale (104), on choisit sur ce profil deux positions symétriques par rapport au lieu de densité moyenne, repérées par d et $-d$.

D'après l'équation (102), il existe à l'interface un excès dans la densité d'énergie libre par rapport à la phase homogène, correspondant au terme interfacial $(\vec{\nabla}\rho(\vec{r}))^2$. Notons $\Psi[\rho](z)$ cet excès, et considérons dans un premier temps une interface plane séparant deux milieux homogènes et monophasés dont la position est donnée par rapport à un

axe (Oz), de part et d'autre de l'interface:

$$\begin{aligned}\Psi[\rho](z) &= f[\rho(z)] - f_{\text{liq}} \\ \Psi[\rho](z) &= f[\rho(z)] - f_{\text{vap}}\end{aligned}\quad (103)$$

où f_{liq} et f_{vap} sont les densités d'énergie libre dans les phases homogènes liquide et vapeur respectivement. Ceci revient à comparer l'interface d'extension spatiale finie que nous considérons à une interface brute, comme représenté sur la figure 90.

Il est nécessaire ici de donner une définition de l'interface. On utilisera celle donnée par Gibbs et reprise par Widom [95], qui correspond à l'ensemble des points de densité moyenne. On peut exprimer cette définition en situant la position de la densité moyenne en $z = 0$ avec:

$$\int_{-d}^0 (\rho(z) - \rho_{\text{vap}}) dz + \int_0^d (\rho(z) - \rho_{\text{liq}}) dz = 0 \quad (104)$$

où d est une distance grande devant la largeur de l'interface prise comme origine du repère, pour que les phases en d et $-d$ soient considérées comme homogènes, comme représenté schématiquement sur la figure 90.

Avec cette définition de l'interface, toujours selon Widom [95], l'excès d'énergie libre correspond à la tension superficielle:

$$\gamma = \int_{-d}^d \Psi[\rho(z)] dz \quad (105)$$

Afin de s'affranchir de toute définition arbitraire de l'interface, on s'intéresse au grand potentiel $\Omega[\rho]$ de notre système supposé ouvert:

$$\Omega = F - \mu N \quad (106)$$

Considérons à présent la densité correspondante:

$$\omega = f - \mu \rho \quad (107)$$

Notons z_1 et z_2 deux points éloignés de l'interface considérée comme plane, d'aire A et choisie arbitrairement. En ces points la densité de grand potentiel est liée à la pression locale par $\omega = -P_{\text{coex}} = f_{\text{vdw}} - \mu_{\text{coex}}\rho$. On identifie par les indices 1 et 2 les grandeurs calculées pour chacune des régions de densité homogène délimitées par l'interface. L'excès d'énergie rencontré à l'interface peut s'écrire:

$$\Omega_e = \Omega - \Omega_1 - \Omega_2 = \Omega + P_{\text{coex}}V_1 + P_{\text{coex}}V_2 = \Omega + P_{\text{coex}}V \quad (108)$$

soit donc:

$$\gamma = \frac{\Omega_e}{A} = \int_{z_1}^{z_2} \omega(z) dz + P_{\text{coex}}(z_2 - z_1) = \int_{z_1}^{z_2} (\omega(z) + P_{\text{coex}}) dz \quad (109)$$

Avec l'expression donnée précédemment de l'énergie libre tenant compte du gradient de densité, on peut écrire:

$$\Omega = A \int_{z_1}^{z_2} \left(f_{\text{vdw}}[\rho](z) + \frac{w}{2} (\vec{\nabla}\rho(z))^2 - \mu_{\text{coex}}\rho(z) \right) dz \quad (110)$$

La configuration d'équilibre est donnée par le profil de densité qui minimise le grand potentiel. En reprenant l'expression (190), on peut écrire:

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho} = \frac{\delta F}{\delta\rho} - \mu_{\text{coex}} = \frac{\partial f_{\text{VdW}}}{\partial\rho} - w\Delta\rho - \mu_{\text{coex}} = 0 \quad (111)$$

On peut alors multiplier l'équation précédente par $\frac{\partial\rho}{\partial z}$ et intégrer entre $-\infty$ et z pour écrire:

$$\int_{-\infty}^z \left(\frac{\partial\rho}{\partial z} \frac{\partial f_{\text{VdW}}}{\partial\rho} - w \frac{\partial\rho}{\partial z} \Delta\rho - \frac{\partial\rho}{\partial z} \mu_{\text{coex}} \right) dz = 0 \quad (112)$$

On suppose qu'en $z \rightarrow -\infty$ se situe la région homogène de vapeur, soit

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow -\infty} f_{\text{VdW}}(z) &= f_{\text{vap}} \\ \lim_{z \rightarrow -\infty} \rho(z) &= \rho_{\text{vap}} \end{aligned} \quad (113)$$

Ceci permet d'écrire l'expression (112) sous la forme:

$$f_{\text{VdW}}(z) - f_{\text{vap}} - \frac{w}{2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial z} \right)^2 - (\rho(z) - \rho_{\text{vap}}) \mu_{\text{coex}} = 0 \quad (114)$$

En utilisant $f_{\text{vap}} = -P_{\text{coex}} + \rho_{\text{vap}} \mu_{\text{coex}}$, on peut écrire:

$$f_{\text{VdW}}(z) - \frac{w}{2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial z} \right)^2 - \rho(z) \mu_{\text{coex}} + P_{\text{coex}} = 0 \quad (115)$$

d'où:

$$\frac{\partial\rho}{\partial z} = |\vec{\nabla}\rho| = \sqrt{\frac{2}{w} (f_{\text{VdW}}[\rho(z)] - \rho(z) \mu_{\text{coex}} + P_{\text{coex}})} \quad (116)$$

À partir de l'équation (105), on peut exprimer la tension superficielle:

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_{z_1}^{z_2} (\omega(z) + P_{\text{coex}}) dz \\ &= \int_{z_1}^{z_2} \left(f_{\text{VdW}}[\rho(z)] + \frac{w}{2} (\vec{\nabla}\rho)^2 - \mu_{\text{coex}} \rho(z) + P_{\text{coex}} \right) dz \\ &= 2 \int_{z_1}^{z_2} (f_{\text{VdW}}[\rho(z)] - \mu_{\text{coex}} \rho(z) + P_{\text{coex}}) dz \end{aligned} \quad (117)$$

ou de manière alternative:

$$\gamma = w \int_{z_1}^{z_2} (\vec{\nabla}\rho)^2 dz \quad (118)$$

D'autre part, on peut effectuer le changement de variable $z \rightarrow \rho$ en sachant que z_1 et z_2 sont situés dans les phases homogènes, vapeur et liquide respectivement. L'expression (117) devient alors :

$$\gamma = \sqrt{2w} \int_{\rho_{vap}}^{\rho_{liq}} \sqrt{f_{VDW}[\rho(z)] - \mu_{coex}\rho(z) + P_{coex}} d\rho \quad (119)$$

Annexe B : Interaction solide-fluide à courte portée: densité de surface

Dans cette annexe, nous détaillons le raisonnement permettant de déterminer la densité du fluide en surface de la nanoparticule en fonction du potentiel d'interaction entre le solide et le fluide, à partir des bases élaborées par Cahn en 1977 et reprises lors d'études similaires par [118] et [94]. Le contenu de cette annexe reprend le développement proposé par de Gennes [118]. Précisons d'emblée que nous nous plaçons ici, dans un souci de simplicité, dans le cas d'interfaces planes. Le raisonnement ne s'en trouve pas modifié si l'on considère des interfaces courbes.

On considère dans ce qui suit que la position est repérée sur un axe z . Le fluide est en contact avec une surface solide à la position z_s , où sa densité est $\rho(z_s) = \rho_s$. On s'intéressera plus particulièrement à une section d'aire A de fluide.

On suppose que la température est continûment connectée entre le solide et le fluide. De même on considère qu'il n'y a pas de forte adsorption du fluide sur la paroi, c'est à dire que la densité est continûment connectée du fluide en volume à la surface:

$$\rho_s = \lim_{z \rightarrow z_s^+} \rho(z) \quad (120)$$

On a alors, pour le nombre total de particules N_{part} dans le volume de fluide V considéré:

$$N_{\text{part}} = \int_V \rho(z) dz \quad (121)$$

En particulier, il est nécessaire que les variations spatiales de la densité se fassent sur des distances comparables à la longueur de corrélation, qui est supérieure à la distance intermoléculaire a_{mol} dans le liquide à $T \sim T_c$. Les forces entre le solide et le liquide sont de courte portée (de l'ordre de a_{mol}) et on peut développer la contribution énergétique surfacique de l'interaction solide-fluide en puissances de la densité de surface ρ_s :

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_s}{A} &= \phi = \phi_0 + \phi_1 \rho_s + \frac{1}{2} \phi_2 \rho_s^2 \\ \phi_0 &= \frac{2}{3} \left(|\phi_1| + \frac{1}{3} |\phi_2| \right) \end{aligned} \quad (122)$$

où A est l'aire de l'interface solide-fluide. Le premier terme de l'équation (122), ϕ_0 , est une référence que l'on fixe arbitrairement de sorte que Ω_s soit toujours positif. Nous vérifierons que ce choix n'a pas d'incidence sur le calcul de l'angle de contact ou des densités de surface. Le second terme de cette équation, $\phi_1 \rho_s$, favorise l'augmentation de la densité à la surface du solide si $\phi_1 < 0$; il s'agit dans ce cas d'un terme attractif. À l'inverse, choisir $\phi_1 > 0$ induit un gradient de densité positif à la surface de la particule. Le signe de ϕ_1 détermine donc le caractère mouillant ou non-mouillant du fluide sur la surface. Le dernier terme de l'équation (122) correspond à la réduction des interactions liquide-liquide attractives. L'effet de ϕ_1 et ϕ_2 est représenté sur la figure 91.

À la contribution énergétique exprimée par l'équation (122) s'ajoute celle due à l'établissement d'un gradient de densité à la surface du solide. Nous avons étudié l'aspect énergétique de cette dernière en annexe à la page 194. Rappelons-en les résultats essentiels:

- La variation de densité au sein du fluide entre deux phases à coexistence obéit à la relation:

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = \pm \sqrt{\frac{2}{w} (f_{\text{vdw}}[\rho(z)] - \rho(z)\mu_{\text{coex}} + P_{\text{coex}})} \quad (123)$$

- La présence d'une région interfaciale entre ces deux phases à coexistence induit un excès d'énergie $\Omega_{\text{e,fluide}}$. Entre deux lieux de densité ρ_1 et ρ_2 , cet excès s'exprime par:

$$\Omega_{\text{e,fluide}} = \pm A \int_{\rho_1}^{\rho_2} w \frac{\partial \rho}{\partial z} d\rho \quad (124)$$

Le signe intervenant dans le second terme des équations (123) et (124) dépend de la valeur relative des densités des phases homogènes. On prendra un signe négatif si la région de plus faible densité se situe en $z \rightarrow \infty$ (comme représenté sur la figure 91) et un signe positif dans le cas contraire. L'excès de grand potentiel est quant à lui toujours positif.

L'interaction avec la surface solide impose au fluide une densité à l'interface ρ_s qui lui permet de minimiser son énergie, mais ceci implique en contrepartie l'établissement d'un profil de densité énergétiquement défavorable. De la compétition entre ces deux effets provient le profil de densité à l'interface fluide-solide. Nous allons aborder à présent la description de ce profil.

Pour tenir compte à la fois de l'interaction à la surface et de l'excès d'énergie induit par le gradient de densité dans le fluide, on ajoute les grands potentiels exprimés dans les équations (122) et (124). On obtient ainsi le grand potentiel d'excès total:

$$\begin{aligned} \Omega_e &= \Omega_{\text{e,fluide}} + \Omega_s \\ &= A \left(\int_{\rho_s}^{\rho_\infty} w \frac{\partial \rho}{\partial z} d\rho + \phi_1 \rho_s + \frac{1}{2} \phi_2 \rho_s^2 \right) \end{aligned} \quad (125)$$

La minimisation de ce grand potentiel donne:

$$\frac{\delta \Omega_e}{\delta \rho_s} = -w \frac{\partial \rho}{\partial z} (z = z_s) + \phi_1 + \phi_2 \rho_s = 0 \quad (126)$$

On retrouve dans l'équation (126) la compétition entre les effets en surface du solide et au sein du fluide.

Dans la suite, on étudie la configuration présentée schématiquement sur la figure 91: le fluide est mouillant ($\phi_1 < 0$) et situé à droite du solide, donc le gradient de densité

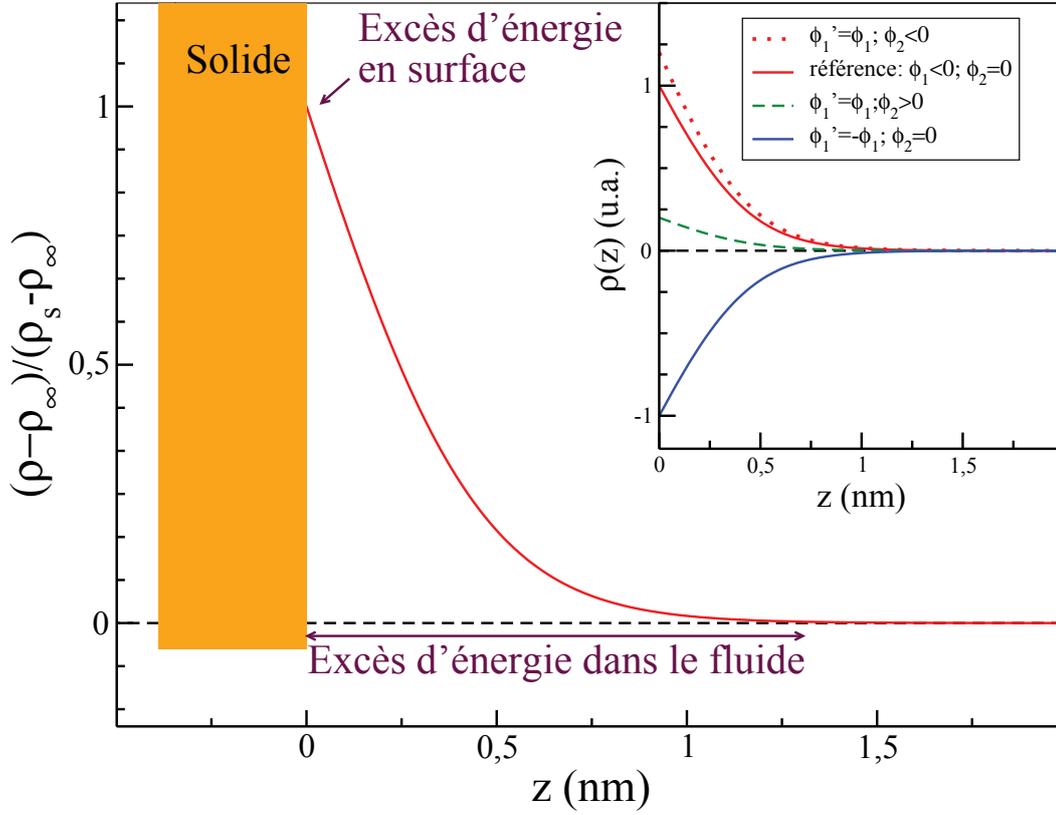


Figure 91: Profil de densité à l'interface fluide-solide. ρ_∞ est la densité du fluide loin du solide. L'encart présente qualitativement l'effet du choix des paramètres ϕ_1 et ϕ_2 dans l'équation (122). On y trace un profil typique de référence avec $[\phi_1 < 0; \phi_2 = 0]$ et trois profils pour comparaison, avec $\phi_1' = \pm\phi_1$ et ϕ_2 variable.

est négatif dans le fluide à la surface. Pour conserver la cohérence des notations avec la configuration étudiée, on doit choisir dans l'équation (123) le signe négatif. On peut alors utiliser l'expression de ce gradient et l'injecter dans l'équation (126) pour obtenir:

$$\frac{\phi_1 + \phi_2 \rho_s}{w} = -\sqrt{\frac{2}{w}(f_{VdW}[\rho_s] - \rho_s \mu_{coex} + P_{coex})} \quad (127)$$

On aurait par le même raisonnement une expression similaire dans le cas non-mouillant ($\phi_1 > 0$):

$$\frac{\phi_1 + \phi_2 \rho_s}{w} = \sqrt{\frac{2}{w}(f_{VdW}[\rho_s] - \rho_s \mu_{coex} + P_{coex})} \quad (128)$$

La résolution numérique de l'équation (127) nous donne accès à une première estimation de la densité de surface en fonction de ϕ_1 , ϕ_2 , w et de la température, dans le fluide de densité ρ_∞ loin de la surface. La valeur de ρ_s sera différente selon que l'on considère

le fluide comme étant de la vapeur ($\rho_\infty = \rho_{\text{vap}}$) ou du liquide ($\rho_\infty = \rho_{\text{liq}}$). En effet, la résolution de l'équation (127) donne quatre racines, soit deux pour chaque phase (vapeur ou liquide). On choisira pour chaque phase la valeur de ρ_s qui correspond au caractère mouillant ou non-mouillant décrit plus haut, à savoir:

- $\phi_1 \geq 0$: le fluide est non-mouillant, soit $\rho_{1,s} \leq \rho_{\text{liq}}$ dans le liquide et $\rho_{v,s} \leq \rho_{\text{vap}}$ dans la vapeur.
- $\phi_1 \leq 0$: le fluide est mouillant, soit $\rho_{1,s} \geq \rho_{\text{liq}}$ dans le liquide et $\rho_{v,s} \geq \rho_{\text{vap}}$ dans la vapeur.

Donnons une représentation graphique de ce dernier point. Notons pour cela $V(\rho)$ et $S(\rho)$ les termes de surface et de volume intervenant dans l'équation (128):

$$\begin{aligned} V(\rho) &= \sqrt{2w (f_{\text{vdW}}[\rho(z)] - \mu_{\text{coex}}\rho(z) + P_{\text{coex}})} \\ S(\rho) &= -\frac{\partial\phi}{\partial\rho} = -(\phi_1 + \phi_2\rho) \end{aligned} \quad (129)$$

On peut alors tracer le diagramme potentiel-densité représenté sur la figure 92. Les carrés noirs sur cette figure, à l'intersection des termes de volume et de surface, donnent les valeurs de densité en surface pour une valeur de $\phi_1 < 0$ et différentes valeurs de ϕ_2 , dans le cas où le solide est entouré de vapeur (à gauche) ou de liquide (à droite). La modification de ϕ_1 sur la figure 92 ne ferait qu'entraîner la translation de l'ordonnée à l'origine des courbes rouges.

Notons également l'influence du paramètre ϕ_2 qui modifie le caractère mouillant en fonction de la phase étudiée. Ainsi, pour un fluide mouillant ($\phi_1 < 0$), on aura:

- $\phi_2 > 0$: le caractère mouillant du fluide est amplifié, soit $\rho_s(\phi_2 > 0) > \rho_s(\phi_2 = 0)$
- $\phi_2 < 0$: le caractère mouillant du fluide est atténué, soit $\rho_s(\phi_2 > 0) < \rho_s(\phi_2 = 0)$

La figure 93 montre l'évolution de la densité de surface calculée pour différentes valeurs de ϕ_1 . On y retrouve les conclusions de l'étude théorique menée ci-dessus, à savoir que l'augmentation de $|\phi_1|$, donc de l'interaction fluide-solide, accentue le caractère mouillant (dans le cas présenté sur la figure 93). Ceci se traduit par une augmentation de ρ_s .

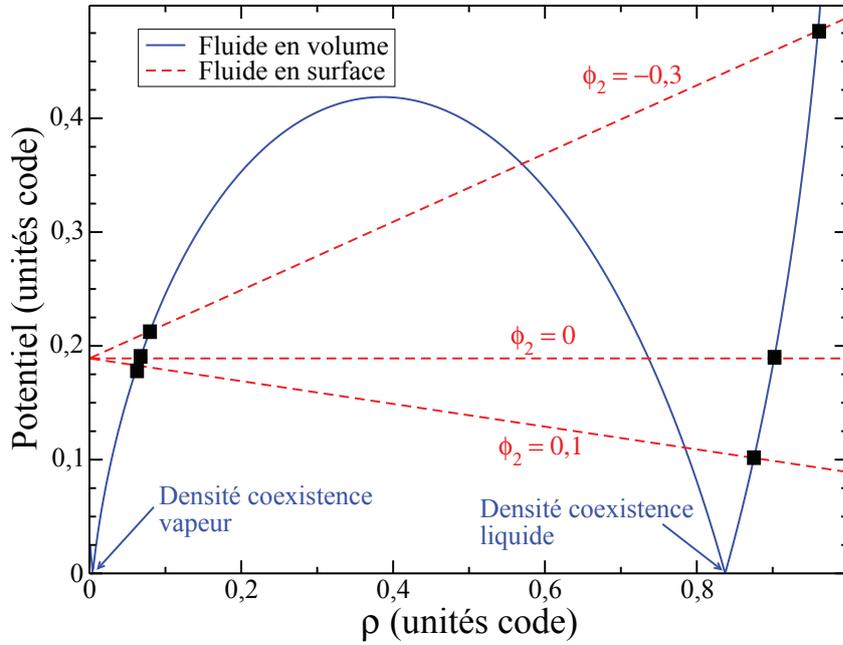


Figure 92: Évolution des termes de volume $V(\rho)$ et de surface $S(\rho)$ donnés par les équations (129) en fonction de la densité, pour $\phi_1 = -0,189$ et différentes valeurs de ϕ_2 . Les minima de la courbe bleue donnent les densités à saturation à la température $T = 300K$, dans la vapeur et le liquide, repérées par deux flèches bleues. L'intersection des courbes bleue et rouges donne la densité en surface de la nanoparticule repérée par un carré noir, dans la vapeur (à gauche) et dans le liquide (à droite).

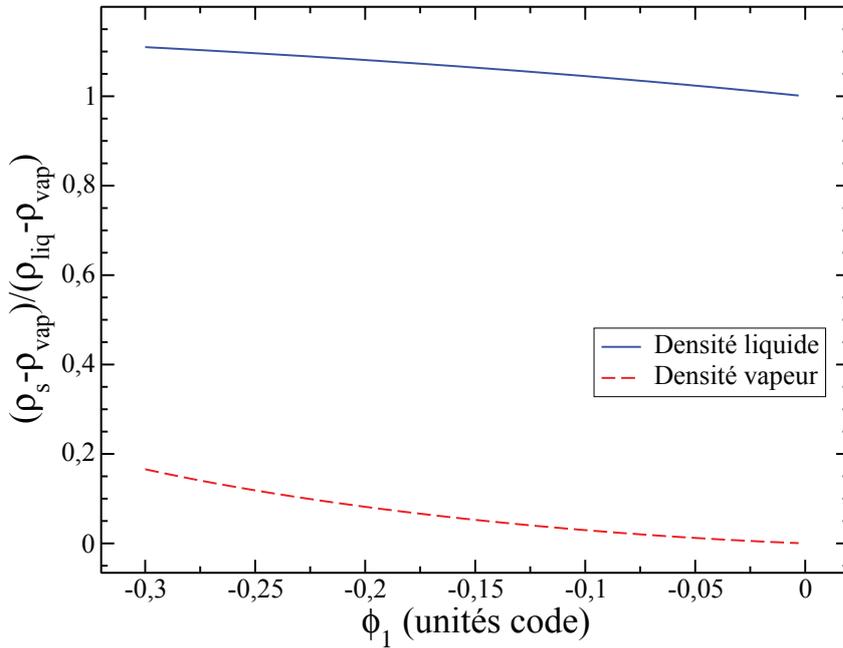


Figure 93: Densité en surface de la nanoparticule dans le liquide et dans la vapeur en fonction du potentiel d'interaction ϕ_1 , pour $\phi_2 = 0$ et $w = 1,372$. Les densités sont ici normalisées par les densités à coexistence à $T = 0,46 T_c$.

Annexe C : Angle de contact et tension superficielle

Dans cette annexe, nous prolongeons le raisonnement tenu aux pages précédentes sur l'interaction solide-fluide. La densité de surface ρ_s étant maintenant connue, on cherche à évaluer les tensions superficielles et l'angle de contact θ qui correspondent à une valeur donnée du potentiel d'interaction ϕ_1 . La connaissance de la relation liant θ à ϕ_1 est essentielle puisque de ces deux grandeurs, seule la première est mesurable expérimentalement et répond à une situation physique observable. La seconde est un outil de modélisation mais ne peut pas être ramenée directement à une observable physique.

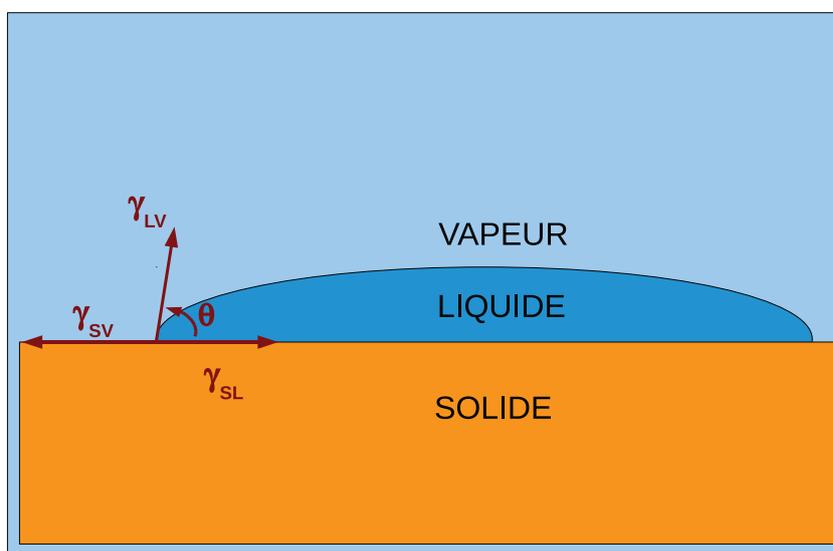


Figure 94: Schéma d'une goutte de liquide en équilibre avec sa vapeur, déposée sur un substrat solide. Sur ce schéma figurent les tensions superficielles solide-liquide γ_{SL} , solide-vapeur γ_{SV} et liquide-vapeur γ_{LV} , ainsi que l'angle de contact θ .

Dans ce qui suit nous reprenons les notations introduites dans les équations (129), rappelées ci-dessous:

$$V(\rho) = \sqrt{2w (f_{VDW}[\rho(z)] - \mu_{coex}\rho(z) + P_{coex})}$$

$$S(\rho) = -\frac{\partial\phi}{\partial\rho} = -(\phi_1 + \phi_2\rho)$$

Précisons également que les indices l et v désigneront les phases liquide et vapeur, tandis que ρ_{liq} et ρ_{vap} seront spécifiquement employés pour les densités d'équilibre à coexistence à $T = 0,46 T_c$ de part et d'autre d'une interface liquide-vapeur.

À partir de l'expression du grand potentiel d'excès donnée par l'équation (125), on peut calculer la contribution des différents types d'interaction aux interfaces solide-liquide et solide-vapeur et l'angle de contact qu'adopterait le fluide avec le solide dans le cas d'un contact à trois phases. Une représentation courante de ce type de configuration est celle d'une goutte de liquide déposée sur le solide et baignant dans sa vapeur, comme reproduit sur la figure 94.

La tension superficielle solide-liquide γ_{SL} (respectivement solide-vapeur γ_{SV}) correspond à l'excès de grand potentiel calculé à partir de deux contributions:

- La variation de densité, de la valeur à coexistence ρ_{liq} à la densité en surface $\rho_{1,s} \geq \rho_{liq}$ (respectivement de ρ_{vap} à $\rho_{v,s} \geq \rho_{vap}$), modélisée par $V(\rho)$.
- L'interaction solide-fluide à proprement parler, caractérisée par $S(\rho)$.

Ainsi, si l'on considère le couple solide-liquide:

$$\begin{aligned}\gamma_{SL} &= \phi(\rho_{1,s}) + \int_{\rho_{liq}}^{\rho_{1,s}} V(\rho) d\rho \\ &= \phi(\rho_{liq}) + \int_{\rho_{liq}}^{\rho_{1,s}} (V(\rho) - S(\rho)) d\rho\end{aligned}\quad (130)$$

Dans l'intégrale de l'équation (130), on voit apparaître la différence entre les deux termes en compétition évoqués ci-dessus et représentée sur la figure 92.

La figure 95 présente une vision schématique de l'expression 130. Le domaine dénoté par (2) sur cette figure correspond à la réduction maximale d'énergie totale à la densité de surface considérée. Il s'agit de la représentation au signe près de l'intégrale donnée dans l'équation (130). La figure 95 montre que la tension superficielle solide-liquide résulte de la compétition de deux contributions, l'une due à l'interaction fluide-solide et l'autre à la création d'un gradient de densité dans le fluide. La densité de surface permet d'accomoder l'évolution de densité de sorte à réduire l'excès d'énergie engendré par ces deux contributions.

On peut écrire une expression analogue à l'équation (130) pour trouver γ_{SV} . L'angle de contact entre le fluide et le solide s'exprime alors, d'après la loi d'Young représentée schématiquement sur la figure 94, par:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}\quad (131)$$

On a tenu ici un raisonnement avec $\phi_1 \leq 0$. Les résultats sont pratiquement identiques dans le cas $\phi_1 \geq 0$, seules changent alors les bornes d'intégration des intégrales puisque dans ce cas le fluide est non-mouillant et $\rho_{1,s} \leq \rho_{liq}$ (respectivement $\rho_{v,s} \leq \rho_{vap}$ dans la vapeur). On ne détaillera pas le cas $\phi_1 \geq 0$ car cette configuration ne correspond pas à une situation expérimentale pertinente pour notre étude. En effet, des particules

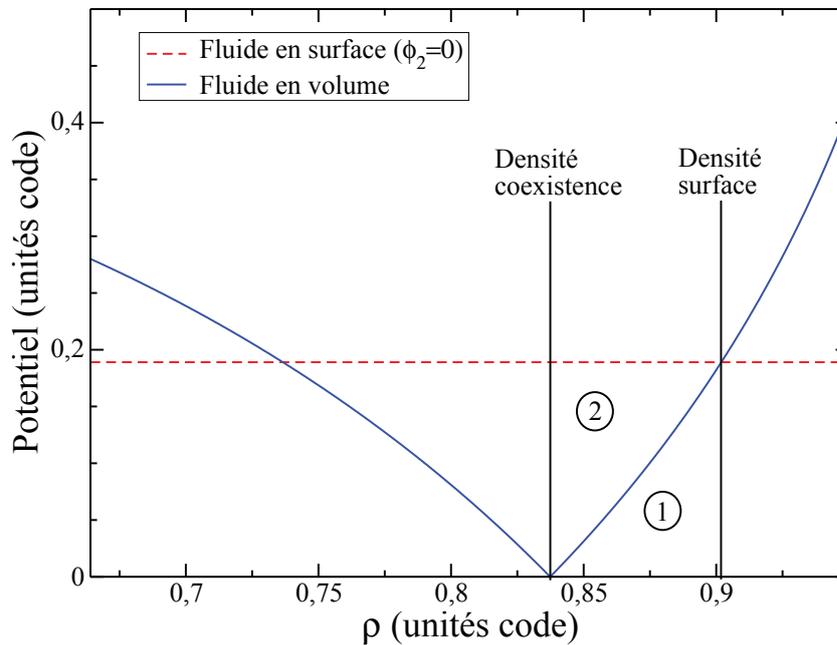


Figure 95: Représentation schématique du calcul de la tension superficielle γ_{SL} . La région (1) représente l'excès d'énergie dû à l'élévation de densité à l'interface solide-liquide. La région (1 \cup 2) correspond à l'excès d'énergie relatif à l'interaction solide-liquide. La région (2) est l'abaissement total d'énergie permis par l'accommodation de la densité de surface.

hydrophobes en solution ont tendance à s'agglomérer pour limiter leur aire de contact avec le fluide, or nous souhaitons modéliser une particule isolée représentative d'une solution diluée de particules. Remarquons également que le choix de la référence ϕ_0 trouve ici son importance car il décale les valeurs de γ_{SL} et γ_{SV} et permet de leur conserver une valeur positive. Notons en revanche que le choix arbitraire de ϕ_0 n'impacte pas le calcul de l'angle de contact, qui est plus important pour notre étude car nous l'utilisons pour les simulations, notamment dans l'évaluation de la conductance thermique d'interface.

Pour finir, donnons l'expression développée du cosinus de l'angle de contact θ :

$$\cos \theta = 1 - \frac{1}{\sigma_{LV}} \int_{\rho_c^s}^{\rho_i^s} \sqrt{2w(f_{VDW}(\rho) - \mu_{coex}\rho + P_{coex}) + \phi_1 + \phi_2(\rho - \rho_c)} d\rho \quad (132)$$

La figure 96 présente l'angle de contact θ obtenu en faisant varier ϕ_2 pour quatre valeurs de ϕ_1 différentes. Ici ϕ_1 est négatif, ce qui correspond au cas mouillant. D'après la figure 96, si ϕ_2 est du même signe que ϕ_1 , soit $\phi_2/\phi_1 > 0$, le caractère mouillant est amplifié, soit $\theta < \theta(\phi_2 = 0)$. Inversement, si ϕ_2 et ϕ_1 sont de signes contraires, ce caractère est atténué. En outre, on voit sur cette figure la confirmation que le paramètre ϕ_2 n'apporte qu'une correction au comportement global du fluide contrôlé par ϕ_1 . On pourra donc modéliser l'interaction en surface avec ce seul coefficient.

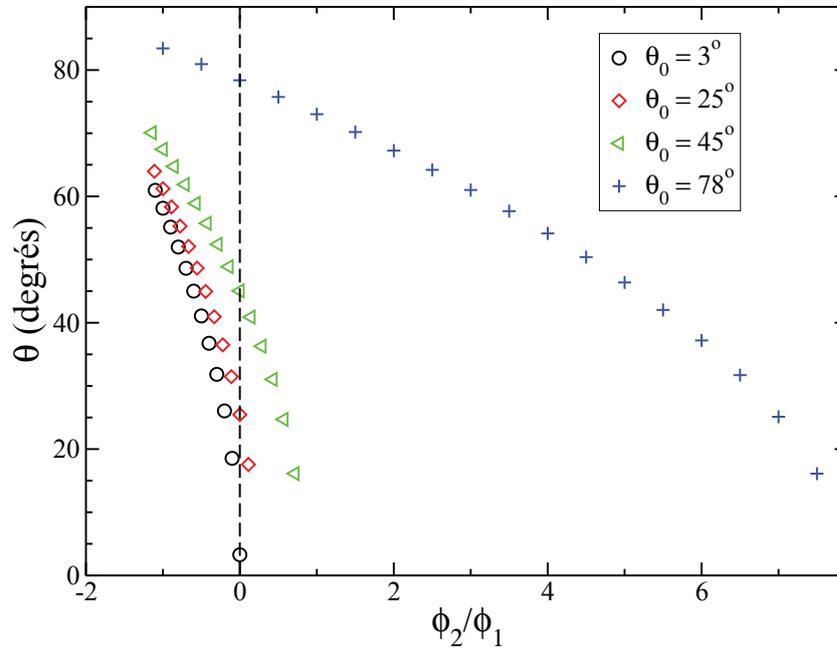


Figure 96: Angle de contact en fonction de ϕ_2 pour quatre valeurs de ϕ_1 différentes. La légende indique l'angle $\theta_0 = \theta(\phi_2 = 0)$ correspondant, pour chacune des quatre valeurs de ϕ_1 étudiées, à la valeur de référence de l'angle de contact pour $\phi_2 = 0$.

Annexe D : Expression de la variation de température partir de l'équation de conservation de l'énergie

Rappelons l'équation de conservation de la densité d'énergie e :

$$\rho_m \left(\frac{\partial e}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} e \right) = \frac{\delta w}{\delta t} + \frac{\delta Q}{\delta t} \quad (133)$$

avec:

$$\begin{aligned} \frac{\delta w}{\delta t} &= -\vec{\nabla} \cdot [(\mathbf{P} - \mathbf{D}) \cdot \vec{v}] \\ \frac{\delta Q}{\delta t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} \end{aligned} \quad (134)$$

où \mathbf{P} et \mathbf{D} sont les tenseurs de pression et de contraintes visqueuses et $\vec{J}_{th} = \lambda \vec{\nabla} T$ est le flux thermique décrit par la loi de Fourier. On a d'autre part l'équation de Navier-Stokes:

$$\rho_m \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} \cdot [(\mathbf{P} - \mathbf{D})] \quad (135)$$

or:

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_c}{\partial t} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \vec{v}^2}{\partial t} \\ &= \vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \end{aligned} \quad (136)$$

et

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla} e_c = \vec{v} \cdot [(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}] \quad (137)$$

on peut donc réécrire l'équation (135) sous la forme:

$$\rho_m \left(\frac{\partial e_c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} e_c \right) = - [\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{D})] \cdot \vec{v} \quad (138)$$

On sait que la densité d'énergie s'écrit comme la somme d'une densité d'énergie cinétique et d'une densité d'énergie interne: $e = e_c + u$. En soustrayant (138) à (133) et en utilisant les expressions de $\frac{\delta w}{\delta t}$ et $\frac{\delta Q}{\delta t}$ données ci-dessus, on obtient:

$$\rho_m \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} u \right) = [\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{D})] \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot [(\mathbf{P} - \mathbf{D}) \cdot \vec{v}] + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} \quad (139)$$

Il nous reste trouver l'expression de la densité d'énergie interne. Pour cela, on utilise:

$$\rho_m du = \rho_m c_v dT + l(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) dt - \mathbf{P} : (\nabla v) dt \quad (140)$$

soit:

$$\rho_m \left[\frac{\partial u}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) u \right] = \rho_m c_v \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) T \right] + l(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) - \mathbf{P} : (\nabla v) \quad (141)$$

où:

- (∇v) est le tenseur "gradient de vitesse" défini par $(\nabla v)_{ij} = \partial_j v_i$.
- Le produit dyadique ":" est la somme deux à deux des termes des tenseurs: $\mathbf{P} : (\nabla v) = \mathbf{P}_{ij}(\nabla v)_{ij}$.

Rappelons à ce stade l'égalité suivante applicable pour les produits scalaires et tensoriels:

$$\vec{\nabla}(\mathbf{D} \cdot \vec{v}) = \vec{v} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D}) + \mathbf{D} : (\nabla v) \quad (142)$$

Enfin, en remplaçant dans l'équation (139) le premier terme par son expression telle que trouvée dans l'équation (141), on aboutit à:

$$\rho_m c_v \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})T \right] = -l \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} + \mathbf{D} : \nabla v \quad (143)$$

Annexe E : Expression du tenseur des contraintes visqueuses en coordonnées sphériques

Le tenseur des contraintes visqueuses s'exprime en coordonnées cartésiennes par:

$$\mathbf{D}_{ij} = \eta \left(\partial_i v_j + \partial_j v_i - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \delta_{ij} \right) + \mu \nabla \cdot \vec{v} \delta_{ij} \quad (144)$$

soit:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 2\eta \partial_x v_x + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \nabla \cdot \vec{v} & \eta (\partial_x v_y + \partial_y v_x) & \eta (\partial_x v_z + \partial_z v_x) \\ \eta (\partial_x v_y + \partial_y v_x) & 2\eta \partial_y v_y + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \nabla \cdot \vec{v} & \eta (\partial_y v_z + \partial_z v_y) \\ \eta (\partial_x v_z + \partial_z v_x) & \eta (\partial_y v_z + \partial_z v_y) & 2\eta \partial_z v_z + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \nabla \cdot \vec{v} \end{pmatrix}$$

Il nous faut dans un premier temps exprimer les différentes composantes de ce tenseur en fonction des coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . D'après les hypothèses de notre étude, la vitesse est purement radiale soit $\vec{v} = v_r(r) \vec{e}_r$, \vec{e}_r étant un vecteur unitaire de la base orthonormée en coordonnées sphériques. Ceci nous permet d'écrire:

$$\begin{aligned} v_x &= v_r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ v_y &= v_r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ v_z &= v_r \cos(\theta) \end{aligned} \quad (145)$$

Nous disposons également de l'expression des coordonnées sphériques en fonction des coordonnées cartésiennes:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arctan \left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \right) \\ \phi &= \arctan \left(\frac{y}{x} \right) \end{aligned} \quad (146)$$

Nous pouvons ainsi écrire de façon générale:

$$\partial_i v_j = \partial_i r \partial_r v_j + \partial_i \theta \partial_\theta v_j + \partial_i \phi \partial_\phi v_j$$

ce qui nous donne le tenseur des contraintes visqueuses \mathbf{D} exprimé en fonction des coordonnées sphériques dans le repère cartésien. Le même procédé permet de retrouver l'expression du divergent de la vitesse:

$$\nabla \cdot \vec{v} = \sum \partial_i v_i = \partial_r v_r + 2 \frac{v_r}{r}$$

Écrivons maintenant la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coor-

données sphériques \mathbf{M} et sa matrice inverse \mathbf{M}^{-1} :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \end{pmatrix} \quad (147)$$

$$\mathbf{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \\ \cos(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \end{pmatrix} \quad (148)$$

$$\mathbf{M}^{-1}\mathbf{M} = \mathbf{I} = \mathbf{M}\mathbf{M}^{-1} \quad (149)$$

où \mathbf{I} représente la matrice identité.

Il ne nous reste qu'à écrire le produit

$$\mathbf{D}_{\text{sph}} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{M} \quad (150)$$

pour obtenir le tenseur des contraintes visqueuses en coordonnées sphériques:

$$\mathbf{D}_{\text{sph}} = \begin{pmatrix} 2\eta \partial_r v_r + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 & 0 \\ 0 & 2\eta \frac{v_r}{r} + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta \frac{v_r}{r} + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \end{pmatrix} \quad (151)$$

Le divergent de ce tenseur s'écrit, avec les données du problème:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D}_{\text{sph}} = \begin{pmatrix} \partial_r \mathbf{D}_{rr} + \frac{2}{r} (\mathbf{D}_{rr} - \mathbf{D}_{\theta\theta} - \mathbf{D}_{\phi\phi}) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (152)$$

soit, pour la composante radiale:

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D}_{\text{sph}} \right)_r = \partial_r \sigma_{rr} + \frac{4\eta}{r} \left(\partial_r v_r - \frac{v}{r} \right) \quad (153)$$

Pour finir, il nous faut exprimer le produit dyadique de \mathbf{D} par le tenseur (∇v) nécessaire pour rendre compte de l'échauffement du fluide visqueux:

$$\mathbf{D} : (\nabla v) = \sum \mathbf{D}_{ij} (\nabla v)_{ij} \quad (154)$$

Le tenseur "gradient de vitesse" s'écrit:

$$(\nabla v)_{ij} = \partial_j v_i \quad (155)$$

soit après passage en coordonnées sphériques:

$$(\nabla v) = \begin{pmatrix} \partial_r v_r & 0 & 0 \\ 0 & \frac{v_r}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{v_r}{r} \end{pmatrix} \quad (156)$$

Notons que la trace de ce tenseur redonne l'expression de la divergence de la vitesse. Avec cette expression le produit dyadique peut s'écrire:

$$\mathbf{D} : (\nabla v) = 2\eta \left[(\partial_r v_r)^2 + 2 \left(\frac{v}{r} \right)^2 \right] + \left(\mu - \frac{2}{3}\eta \right) (\vec{\nabla} \cdot \vec{v})^2 \quad (157)$$

Appliquons enfin l'approximation donnée par le modèle des sphères dures liant la viscosité longitudinale η_L aux viscosités de compression μ et de cisaillement η [96]:

$$\eta_L = \mu + \frac{4}{3}\eta \simeq 3\eta \quad (158)$$

ce qui donne, avec l'écriture adoptée jusqu'ici:

$$\begin{aligned} \mu &\simeq \frac{5}{3}\eta \\ \eta &\simeq \frac{1}{3}\eta_L \end{aligned} \quad (159)$$

On peut alors réécrire les expressions données précédemment en fonction de la seule viscosité de cisaillement η :

$$\mathbf{D} = \eta \begin{pmatrix} 2\partial_r v_r + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 & 0 \\ 0 & 2\frac{v_r}{r} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 \\ 0 & 0 & 2\frac{v_r}{r} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \end{pmatrix} \quad (160)$$

$$\mathbf{D} : (\nabla v) = \eta \left[2(\partial_r v_r)^2 + 4 \left(\frac{v}{r} \right)^2 + (\vec{\nabla} \cdot \vec{v})^2 \right] \quad (161)$$

Annexe F : Expression du tenseur des contraintes visqueuses en coordonnées cylindriques

Le tenseur des contraintes visqueuses s'exprime en coordonnées cartésiennes selon l'équation (144). On exprime d'abord ce tenseur en fonction des coordonnées cylindriques (r, θ, z) . Dans les problèmes que nous aborderons, nous conserverons toujours la symétrie axiale soit

$$\begin{aligned}\vec{v} &= v_r(r, z) \vec{e}_r + v_z(r, z) \vec{e}_z \\ v &= \sqrt{v_r^2 + v_z^2}\end{aligned}\tag{162}$$

avec d'autre part:

$$v_x = v \cos(\theta)\tag{163}$$

$$v_y = v \sin(\theta)\tag{164}$$

On dispose également de l'expression des coordonnées cylindriques en fonction des coordonnées cartésiennes:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}\tag{165}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)\tag{166}$$

On peut ainsi écrire de façon générale:

$$\partial_i v_j = \partial_i r \partial_r v_j + \partial_i \theta \partial_\theta v_j + \partial_i z \partial_z v_j\tag{167}$$

ce qui nous donne le tenseur des contraintes visqueuses \mathbf{D} exprimé en fonction des coordonnées cylindriques dans le repère cartésien. Le même procédé permet de retrouver l'expression du divergent de la vitesse:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \sum \partial_i v_i = \partial_r v_r + \frac{v_r}{r} + \partial_z v_z\tag{168}$$

Les matrices de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques s'écrivent:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\tag{169}$$

$$\mathbf{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\tag{170}$$

Il ne nous reste qu'à écrire le produit

$$\mathbf{D}_{\text{cyl}} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{D} \mathbf{M}\tag{171}$$

pour obtenir le tenseur des contraintes visqueuses en coordonnées sphériques:

$$\mathbf{D}_{\text{cyl}} = \begin{pmatrix} 2\eta \partial_r v_r + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 & \eta (\partial_z v_r + \partial_r v_z) \\ 0 & 2\eta \frac{v_r}{r} + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} & 0 \\ \eta (\partial_z v_r + \partial_r v_z) & 0 & 2\eta \partial_z v_r + (\mu - \frac{2}{3}\eta) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \end{pmatrix} \quad (172)$$

Le divergent de ce tenseur s'écrit, avec les données du problème:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D}_{\text{cyl}} = \begin{pmatrix} \partial_r \sigma_{rr} + \partial_z \mathbf{D}_{rz} + \frac{\mathbf{D}_{rr} - \mathbf{D}_{\theta\theta}}{r} \\ 0 \\ \partial_r \mathbf{D}_{zr} + \partial_z \mathbf{D}_{zz} + \frac{\mathbf{D}_{zr}}{r} \end{pmatrix} \quad (173)$$

Annexe G : Équivalence des écritures du tenseur de pression réversible \mathbf{P} en coordonnées sphériques à température uniforme

On souhaite établir ici l'équivalence suivante:

$$\rho \vec{\nabla} \left(\frac{\delta F}{\delta \rho} \right) = \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}$$

Rappelons d'abord l'expression du tenseur de pression réversible en coordonnées sphériques:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{rr} \overline{e_r e_r} + \mathbf{P}_{\theta\theta} \overline{e_\theta e_\theta} + \mathbf{P}_{\phi\phi} \overline{e_\phi e_\phi} \quad (174)$$

où:

$$\mathbf{P}_{\alpha\beta} = \left(\rho \frac{\partial f_{\text{VdW}}(\rho)}{\partial \rho} - f_{\text{VdW}} - w\rho\Delta\rho - \frac{w}{2} |\vec{\nabla}\rho|^2 \right) \delta_{\alpha\beta} + w \partial_\alpha \rho \partial_\beta \rho \quad (175)$$

soit, compte tenu des dérivées nulles par rapport θ et ϕ :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{rr} &= \rho \frac{\partial f_{\text{VdW}}(\rho)}{\partial \rho} - f_{\text{VdW}} - w\rho\Delta\rho + \frac{w}{2} (\partial_r \rho)^2 \\ &= P_{\text{VdW}} - w\rho\Delta\rho + \frac{w}{2} (\partial_r \rho)^2 \\ \mathbf{P}_{\theta\theta} &= \mathbf{P}_{\phi\phi} = \mathbf{P}_{rr} - w (\partial_r \rho)^2 \end{aligned} \quad (176)$$

Alors :

$$\begin{aligned} (\nabla \cdot \mathbf{P})_r &= \partial_r \mathbf{P}_{rr} \\ &= \partial_r P_{\text{VdW}} + w \partial_r \left[-\rho\Delta\rho + \frac{1}{2} (\partial_r \rho)^2 \right] \\ &= \partial_r P_{\text{VdW}} - w \rho \partial_r (\Delta\rho) \end{aligned} \quad (177)$$

En utilisant $P_{\text{VdW}} = -f_{\text{VdW}} + \rho \left(\frac{\partial f_{\text{VdW}}}{\partial \rho} \right)$ soit $\partial_r P_{\text{VdW}} = \rho \partial_r \left(\frac{\partial f_{\text{VdW}}}{\partial \rho} \right)$ il vient:

$$\begin{aligned} \left(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{P} \right)_r &= \rho \partial_r \left(\frac{\partial f_{\text{VdW}}}{\partial \rho} \right) - w \rho \partial_r (\Delta\rho) \\ &= \rho \partial_r \left[\frac{\partial f_{\text{VdW}}}{\partial \rho} - w\Delta\rho \right] \\ &= \rho \left[\vec{\nabla} \left(\frac{\delta F}{\delta \rho} \right) \right]_r \end{aligned} \quad (178)$$

Annexe H : Calcul de la dérivée $\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}$

L'énergie libre du système peut s'écrire:

$$F[\rho] = \int \left(f_{VdW} + \frac{1}{2}w|\vec{\nabla}\rho|^2 \right) d\vec{r} = F_{VdW}[\rho] + F_{grad}[\rho] \quad (179)$$

Dans cette expression l'énergie libre dépend de la densité et tient compte d'éventuelles variations de cette dernière qui permettent de décrire des interfaces. Alors, une variation infinitésimale des deux composantes $\delta F_{VdW}[\rho]$ et $\delta F_{grad}[\rho]$ de l'énergie libre du fluide pour un changement infinitésimal du profil de densité $\delta\rho$ s'écrit:

$$\delta F_{VdW}[\rho] = F_{VdW}[\rho + \delta\rho] - F_{VdW}[\rho] \quad (180)$$

$$= \int (f_{VdW}(\rho + \delta\rho) - f_{VdW}(\rho)) d\vec{r} \quad (181)$$

$$= \int \left(f_{VdW}(\rho) + \delta\rho \frac{\partial f_{VdW}(\rho)}{\partial \rho} - f_{VdW}(\rho) \right) d\vec{r} \quad (182)$$

$$= \int \delta\rho \frac{\partial f_{VdW}(\rho)}{\partial \rho} d\vec{r} \quad (183)$$

et:

$$\delta F_{grad}[\rho] = F_{grad}[\rho + \delta\rho] - F_{grad}[\rho] \quad (184)$$

$$= \frac{w}{2} \int \left(|\vec{\nabla}(\rho + \delta\rho)|^2 - |\vec{\nabla}\rho|^2 \right) d\vec{r} \quad (185)$$

$$= \frac{w}{2} \int \left(|\vec{\nabla}\rho|^2 + 2\vec{\nabla}\rho \cdot \vec{\nabla}(\delta\rho) - |\vec{\nabla}\rho|^2 \right) d\vec{r} \quad (186)$$

en négligeant les termes à l'ordre 2 en $\delta\rho$. On réalise ensuite une intégration par parties:

$$\delta F_{grad}[\rho] = w \int \vec{\nabla}\rho \cdot \vec{\nabla}(\delta\rho) d\vec{r} \quad (187)$$

$$= w \left[\delta\rho |\vec{\nabla}\rho| \right]_{-\infty}^{\infty} - w \int (\delta\rho \Delta\rho) d\vec{r} \quad (188)$$

$$= -w \int (\delta\rho \Delta\rho) d\vec{r} \quad (189)$$

en supposant que pour r tendant vers l'infini, $|\vec{\nabla}\rho| \rightarrow 0$

On a finalement:

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial f_{VdW}(\rho)}{\partial \rho} - w\Delta\rho \quad (190)$$

Annexe I : Continuité de $\Delta\rho$ à l'interface solide-fluide

L'implémentation des conditions aux limites à la surface de la nanoparticule se fait dans le code que nous utilisons à l'aide des gradients des différents champs étudiés. Concernant la densité, la température et la vitesse radiale dans le fluide, les gradients peuvent se calculer directement à l'aide du potentiel d'interaction, de la conductance d'interface et de la condition de non-glissement respectivement. Concernant la pression, la condition de non-divergence à la surface de la particule suppose d'effectuer un raisonnement plus poussé qui amène à une condition sur le laplacien de la densité, comme détaillé ci-dessous.

Nous savons que le tenseur de pression dépend localement de la densité et de la température, ce qui nous permet d'écrire:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{P} = \rho \vec{\nabla} \left(\frac{\delta F}{\delta \rho} \right) - \frac{\delta F}{\delta T} \vec{\nabla} T \quad (191)$$

avec:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \rho} &= \frac{\partial f_{VdW}}{\partial \rho} - w \Delta \rho \\ \frac{\delta F}{\delta T} &= \frac{\partial f_{VdW}}{\partial T} \end{aligned} \quad (192)$$

L'obtention de l'équation (192) est détaillée en annexe à la page 215. En combinant les trois expressions précédentes, il vient:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P} &= \rho \left(\frac{\partial^2 f_{VdW}}{\partial \rho^2} \nabla \rho + \frac{\partial^2 f_{VdW}}{\partial \rho \partial T} \vec{\nabla} T - w \vec{\nabla}(\Delta \rho) \right) \\ &\quad - \frac{\partial f_{VdW}}{\partial T} \nabla T \end{aligned} \quad (193)$$

La condition $(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}) \cdot \vec{n} = 0$, \vec{n} étant un vecteur unitaire orienté vers le fluide à l'interface solide-fluide, donne alors:

$$\vec{\nabla}(\Delta \rho) = \frac{1}{w} \left[\frac{\partial^2 f_{VdW}}{\partial \rho^2} \vec{\nabla} \rho + \left(\frac{\partial^2 f_{VdW}}{\partial \rho \partial T} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial f_{VdW}}{\partial T} \right) \vec{\nabla} T \right] \quad (194)$$

ou encore (toujours à l'interface):

$$\vec{\nabla}(\Delta \rho) = \frac{1}{w} \left[\left(\frac{k_B T}{\rho(1-\rho b)^2} - 2a \right) \vec{\nabla} \rho + k_B \frac{1}{1-\rho b} \vec{\nabla} T \right] \quad (195)$$

Annexe J : Détail du calcul de la conductance thermique d'interface or-vapeur d'eau G_{vap}

L'expression employée pour le calcul de la conductance thermique d'interface entre l'or et la vapeur d'eau est :

$$G_{\text{vap}}(T) = \frac{3}{2} \rho_v \sqrt{\frac{3k_B^3}{m} T} \quad (196)$$

Pour évaluer cette expression, nous nous plaçons à la température $T = T_\infty = 300$ K. La densité massique de vapeur à saturation à cette température est $m\rho_v = 2,22 \cdot 10^{-2}$ kg/m³ [97], avec $m = 2,99 \cdot 10^{-26}$ kg. On trouve ainsi $G_{\text{vap}} = 8 \cdot 10^{-3}$ MW/m²K.

Pour vérifier la pertinence de l'expression (196), effectuons le même calcul dans le cas de l'argon pour lequel une comparaison peut être effectuée avec les résultats de simulation par dynamique moléculaire [83]. Avec les valeurs numériques $m\rho_v = 4,05$ kg/m³ [97] à $T = 83$ K et $m = 6,64 \cdot 10^{-26}$ kg, on obtient $G_{\text{vap}} = 0,23$ MW/m²K. L'accord avec les valeurs trouvées dans [83] est satisfaisant. Dans le cas d'une interface platine-argon, ces valeurs varient entre 0,34 MW/m²K et 0,47 MW/m²K.

Annexe K : Calcul du libre parcours moyen

On souhaite calculer le libre parcours moyen de molécules de vapeur dans une phase diluée de densité ρ . Le modèle le plus simple consiste à considérer les molécules comme des sphères dures dont le rayon est donné par la largeur des molécules. Dans le cas de l'eau, on peut considérer le rayon atomique des atomes O et H ainsi que la longueur estimée de la liaison OH , qui donne un rayon $r_{\text{H}_2\text{O}} = 210$ pm.

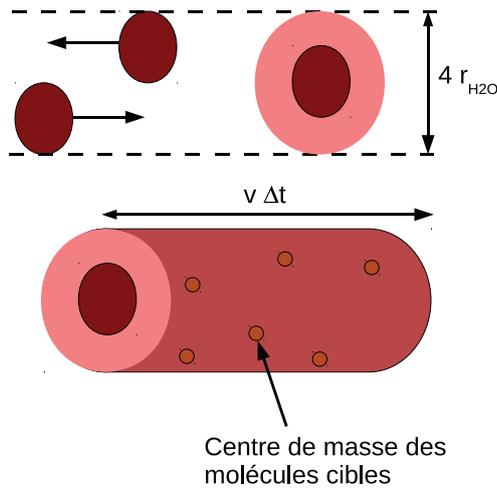


Figure 97: Principe de calcul du libre parcours moyen. La première figure montre la section efficace de collision des molécules prises sphériques. La seconde figure représente le volume dans lequel se produisent les collisions durant un temps Δt si les molécules cibles sont supposées fixes.

Entre deux molécules, la surface effective de collision est $4\pi r_{\text{H}_2\text{O}}^2$, comme représenté sur la figure 97. On considère dans une représentation la plus basique que la molécule projectile est en mouvement à une vitesse v et que les autres molécules, dites cibles, sont immobiles. Les cibles qui interagissent par la molécule projectile durant un temps Δt sont contenues dans un cylindre de longueur $v\Delta t$ et dont la base est un cercle de surface $4\pi r_{\text{H}_2\text{O}}^2$.

Le nombre de collisions est alors $\mathcal{N}_{\text{coll}} = \rho \cdot v\Delta t \cdot 4\pi r_{\text{H}_2\text{O}}^2$, ρ étant la densité de molécules dans la vapeur. Le libre parcours moyen lpm étant la distance entre deux collisions, on obtient:

$$lpm = \frac{v\Delta t}{\mathcal{N}_{\text{coll}}} = \frac{1}{4\pi\rho r_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (197)$$

Annexe L : Méthode numérique d'implémentation du flux balistique

Le flux balistique induit une augmentation de la température du fluide à l'interface liquide-vapeur ($r = R_b$) selon l'équation:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{r=R_b} = \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_b}{\rho_m c_v} \quad (198)$$

où \vec{J}_b est l'expression vectorielle du flux balistique dans le fluide. La conservation de l'énergie impose:

$$4\pi R_b^2 |\vec{J}_b| = 4\pi R_{np}^2 \Phi_b \quad (199)$$

Numériquement, cependant, on ne peut pas utiliser directement l'expression (198) car \vec{J}_b apparaît comme un pic de Dirac, ce qui entraîne la divergence de $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_b$. Pour lever cette difficulté nous pouvons modifier l'expression de \vec{J}_b en lui donnant une expansion spatiale $\vec{J}_b(r)$, à condition que l'équation (199) soit toujours respectée. On suppose également que le flux balistique est ressenti uniquement à proximité de l'interface liquide-vapeur soit $\vec{J}_b(|r - R_b| \gg 0) \rightarrow 0$. On peut alors écrire:

$$4\pi R_{np}^2 \Phi_b = \int \int |\vec{J}_b(r)| dS = \int \int \int \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_b(r) d\tau \quad (200)$$

et on décompose le terme de droite de cette expression en $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_b(r) = J_b^0 \cdot J_{norm}(r)$, J_b^0 étant une constante par rapport aux variables d'espace et $J_{norm}(r)$ une fonction normée non-nulle uniquement près de l'interface liquide-vapeur. On a alors

$$4\pi R_{np}^2 \Phi_b = J_b^0 \int \int \int J_{norm}(r) d\tau = J_b^0 \quad (201)$$

soit

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_b(r) = 4\pi R_{np}^2 \Phi_b J_{norm}(r) \quad (202)$$

Pour finir, il nous reste à exprimer $J_{norm}(r)$. L'expression analytique de ce terme se révèle complexe en raison des symétries du système. On ne peut notamment pas utiliser une fonction de type gaussienne centrée sur R_b comme on le ferait aisément à une dimension. Cette difficulté est levée grâce à la discrétisation de l'espace utilisée pour la simulation. On peut écrire, au nœud j correspondant au rayon r_j :

$$\begin{aligned}
\rho_j^{local} &= \frac{1}{2}(\rho_j + \rho_{j-1}) \\
\delta V_j &= \frac{4}{3}\pi (r_j^3 - r_{j-1}^3) \\
A_{norm} &= \sum_{j \geq j_{np}} \left(1 - \left| \frac{\rho_j^{local} - \rho^{Gibbs}}{\rho^{liq} - \rho^{Gibbs}} \right| \right) \delta V_j \\
J_j^{norm} &= \frac{\delta V_j}{A_{norm}} \left(1 - \left| \frac{\rho_j^{local} - \rho^{Gibbs}}{\rho^{liq} - \rho^{Gibbs}} \right| \right)
\end{aligned}$$

où ρ_j^{local} est la densité moyenne entre les nœuds j et $j + 1$, δV_j est l'élément de volume compris entre ces nœuds et A_{norm} est une constante de normalisation. De cette façon on a bien:

$$\int \int \int J_{norm}(r) d\tau \xrightarrow{discretisation} \sum_j J_j^{norm} = 1$$

La conservation de l'énergie est bien respectée et cette énergie est déposée au niveau de l'interface liquide-vapeur, en proportion de la densité locale.

Annexe M : Grandeurs thermodynamiques et thermo-élastiques

Rappelons d'abord l'expression de la densité d'énergie libre:

$$f(\rho, T) = \rho k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) - 1 \right] - a \rho^2 \quad (203)$$

où la longueur d'onde de De Broglie Λ peut s'écrire $\Lambda = \Lambda_0 T^{-1/2}$.

On a alors:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\rho, T)}{\partial T} &= \rho k_B \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) - \frac{5}{2} \right] \\ \frac{\partial f(\rho, T)}{\partial \rho} &= k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) + \frac{\rho b}{1 - \rho b} \right] - 2a\rho \\ \frac{\partial^2 f(\rho, T)}{\partial \rho \partial T} &= k_B \left[\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) + \frac{\rho b}{1 - \rho b} - \frac{3}{2} \right] \\ \frac{\partial^2 f(\rho, T)}{\partial \rho^2} &= \frac{k_B T}{\rho(1 - \rho b)^2} - 2a \end{aligned} \quad (204)$$

Ces dérivées permettent de calculer les principales grandeurs thermodynamiques et thermoélastiques dans le fluide.

- Densité d'entropie ($\text{J}/\text{m}^3\text{K}$):

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, N} = -\rho k_B \left(\ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{1 - \rho b} \right) - \frac{5}{2} \right) \quad (205)$$

- Densité d'énergie interne u (J/m^3):

$$u = f + Ts = \frac{3}{2} k_B T - a \rho^2 \quad (206)$$

- Densité d'enthalpie h (J/m^3):

$$h = u + P = \rho k_B T \left(\frac{1}{1 - \rho b} + \frac{3}{2} \right) - 2a \rho^2 \quad (207)$$

- Capacité thermique à volume et pression constants ($\text{J}/\text{m}^3\text{K}$):

$$\begin{aligned} c_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \rho k_B \\ c_P &= \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \rho k_B + \frac{\rho k_B}{1 - \rho b} \end{aligned}$$

- Compressibilité isotherme χ_T (m^3/J):

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\rho k_B T}{(1 - \rho b)^2} - 2a \rho^2 \right)^{-1} \quad (208)$$

- Chaleur latente de dilatation l (J/m³):

$$\begin{aligned} l &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{\rho k_B T}{1 - \rho b} \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_T \end{aligned}$$

- Enthalpie de vaporisation h_{lv} (J):

À partir de $H = G + TS$, on a pour une transformation à température constante $dH = dG + TdS$ d'où

$$h_{lv} = - \int_{\rho_{vap}}^{\rho_{liq}} \left(\frac{\partial H}{\partial \rho} \right)_T d\rho = -T \int_{\rho_{vap}}^{\rho_{liq}} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_T d\rho \quad (209)$$

On a alors:

$$h_{lv} = \int_{\rho_{vap}}^{\rho_{liq}} \frac{l}{\rho^2} d\rho = k_B T \ln \left(\frac{\rho_{liq} (1 - \rho_{vap} b)}{\rho_{vap} (1 - \rho_{liq} b)} \right) \quad (210)$$

Annexe N : Évolution des nombres adimensionnés avec la température

On présente ci-dessous la variation des nombres adimensionnés intervenant dans les équations (58) et (61) avec la température T . On choisit de prendre comme référence les paramètres suivants:

- $R_0 = 2$ nm. Cette distance est celle à laquelle se produisent les phénomènes physiques importants. Elle est de l'ordre de grandeur de l'expansion spatiale des zones interfaciales (~ 1 nm).
- $v_0 = v_{\text{cap}}$, vitesse capillaire dans le fluide. Les simulations montrent en effet qu'il s'agit de la vitesse pertinente des molécules du fluide.
- $T_0 = T_c - T$. On s'intéresse ainsi à l'effet de l'échauffement jusqu'à la température critique.
- ρ_0 est la densité d'équilibre dans un système diphasé à T , dans le liquide ou dans la vapeur.
- Les autres paramètres ($\eta, \lambda, c_v, \dots$) sont pris à coexistence, à partir des valeurs du NIST.

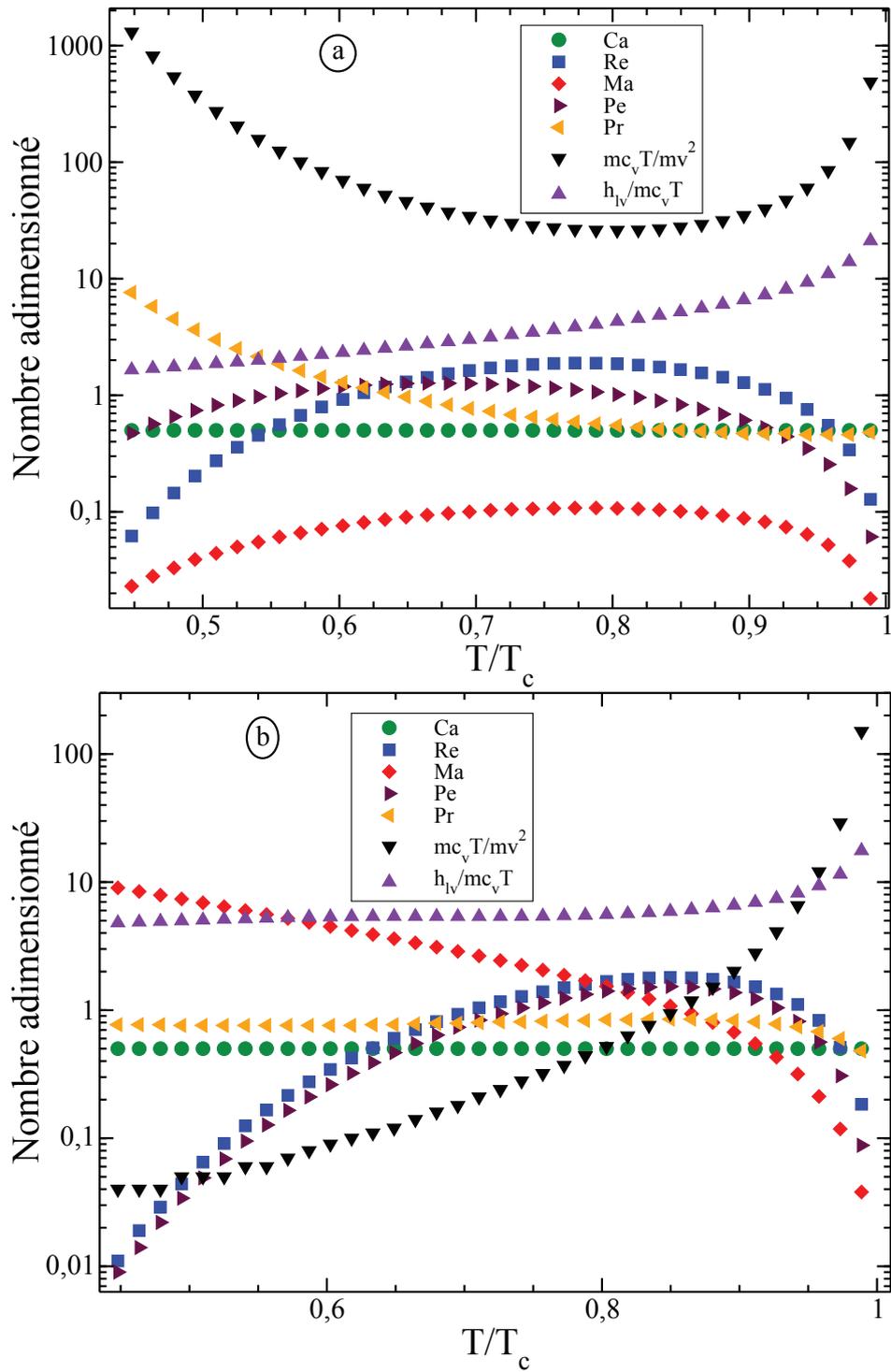


Figure 98: Évolution des nombres adimensionnés avec la température (a) dans l'eau liquide à sa densité de saturation $\rho_{\text{liq}}(T)$ et (b) dans la vapeur à sa densité de saturation $\rho_{\text{vap}}(T)$.

Annexe O : Correspondance des unités entre les valeurs physiques et celles du modèle

Le tableau 12 présente les facteurs de dimensionnement $[X]$ appliqués pour implémenter les valeurs des paramètres physiques de l'eau dans les unités du modèle.

Dimension	Unité	$[X]$
Longueur	nm	0,32
Masse	kg	$1,17 \cdot 10^{-26}$
Temps	ps	0,20
température	K	2185
Énergie	J	$2,65 \cdot 10^{-20}$
Puissance	W	$1,49 \cdot 10^{-7}$
Pression	Pa	$8,91 \cdot 10^8$
Viscosité	Pa.s	$1,79 \cdot 10^{-4}$
Conductivité thermique	W/m/K	0,21
Tension superficielle	J/m ²	0,29
Capacité calorifique	J/kg/K	1177,24

Tableau 12: Correspondance des unités

Annexe P : Optimisation des coefficients pour le calcul des dérivées

La méthode numérique que nous employons pour résoudre les équations de conservation est basée sur les différences finies. Le principe de cette méthode consiste à appliquer au système une grille en chaque nœud de laquelle sont calculées les dérivées spatiales des différents champs dans le fluide. La manière la plus directe d'effectuer ce calcul consiste à évaluer la variation de ces champs entre les deux nœuds de la grille les plus proches du nœud considéré. Ainsi, le gradient de densité un nœud correspondant au rayon r peut s'écrire:

$$\frac{\partial \rho}{\partial r}(r) = \frac{\rho(r+d) - \rho(r-d)}{2d} \quad (211)$$

où l'on note d la taille élémentaire de notre grille, séparant deux nœuds successifs. Cependant, pour assurer la stabilité du code, nous choisissons de calculer les dérivées sur trois nœuds. Dans ce qui suit, nous donnons le développement permettant ce calcul pour un nombre indéterminé de nœuds N_i . Il est ensuite aisé de se limiter à un nombre défini $N_i = 3$ de nœuds.

Dans le cas général, le calcul des dérivées sur plusieurs pas suppose de définir des coefficients a_i tels que:

$$\frac{\partial \rho}{\partial r} = \sum_{i=1..N_i} a_i \frac{\rho(r+id) - \rho(r-id)}{2id} \quad (212)$$

Pour calculer la valeur des coefficients a_i , utilisons un développement de Taylor du champ ρ au voisinage de la position r :

$$\begin{aligned} \rho(r+id) &= \sum_n \frac{(id)^n}{n!} \frac{\partial^n \rho}{\partial r^n} \\ \rho(r-id) &= \sum_n \frac{(-id)^n}{n!} \frac{\partial^n \rho}{\partial r^n} \end{aligned} \quad (213)$$

où les dérivées partielles sont toutes considérées à la position r . Soustraire l'une à l'autre les deux équations du système (213) supprime les termes pairs. On obtient ainsi une unique expression:

$$\rho(r+id) - \rho(r-id) = 2 \sum_n \frac{(id)^{2n+1}}{n!} \frac{\partial^{2n+1} \rho}{\partial r^{2n+1}} \quad (214)$$

En injectant l'équation (214) dans l'expression (212), il vient:

$$\frac{\partial \rho}{\partial r} = 2 \sum_{i=1..N_i} \frac{a_i}{2id} \sum_n \frac{(id)^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{\partial^{2n+1} \rho}{\partial r^{2n+1}} \quad (215)$$

Il faut à présent, pour que l'équation (215) soit cohérente, que tous les termes en dérivées d'ordre supérieur à 1 soient annulés. Dans le développement de Taylor, on peut

se limiter aux dérivées d'ordre inférieur à $2N_i$. On obtient ainsi un jeu de N_i équations telles que:

$$\sum_{i=1..N_i} \frac{a_i (id)^{2n+1}}{id (2n+1)!} = \delta_{n,0} \quad (216)$$

où δ est le symbole de Kronecker, $\delta_{n,0} = 1$ si $n = 0$ et $\delta_{n,0} = 0$ autrement.

Ainsi, pour le calcul à $N_i = 3$ nœuds que nous utilisons dans les simulations, le système d'équations (216) s'écrit:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1..3} \frac{a_i (id)}{id} &= 1 \\ \sum_{i=1..3} \frac{a_i (id)^3}{id 3!} &= 0 \\ \sum_{i=1..3} \frac{a_i (id)^5}{id 5!} &= 0 \end{aligned} \quad (217)$$

La résolution numérique du système d'équations (217) donne les coefficients a_i , $i = 1..3$ utilisés dans le code:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{3}{2} \\ a_2 &= \frac{-3}{5} \\ a_3 &= \frac{1}{10} \end{aligned} \quad (218)$$

Annexe Q : Représentation schématique des conditions aux limites

Dans cette annexe est donnée une représentation schématique des conditions aux limites périodiques (PBC) et ouvertes (OBC).

Les conditions ouvertes (voir figure 99) permettent de simuler un environnement infini maintenu aux conditions initiales (ρ_{liq} , T_{∞} , vitesse nulle). Sur 5 nœuds entourant les limites de la boîte de simulation, les champs sont ramenés progressivement à leur valeur à l'infini à l'aide d'un polynôme de Lagrange.

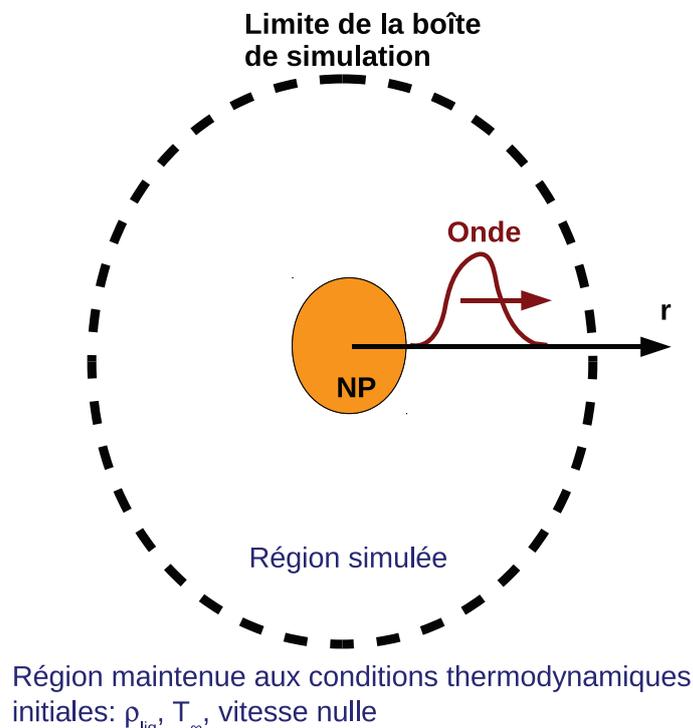


Figure 99: Représentation schématique des conditions aux limites ouvertes (OBC). La région entourant la boîte de simulation est maintenue aux conditions initiales (ρ_{liq} , T_{∞} , vitesse nulle).

Dans le cas de conditions périodiques (voir figure 100), nous imposons que les champs (densité, pression, température, vitesse) ont une valeur identique dans la boîte de simulation et à une position symétrique par rapport à la limite de cette boîte. La région effectivement simulée est contenue dans la boîte de simulation. Les éléments extérieurs à cette boîte sont artificiellement pris en compte sur 5 nœuds au-delà des limites. Toute

onde atteignant les limites de la boîte rencontre ainsi une onde d'amplitude équivalente se déplaçant dans la direction opposée.

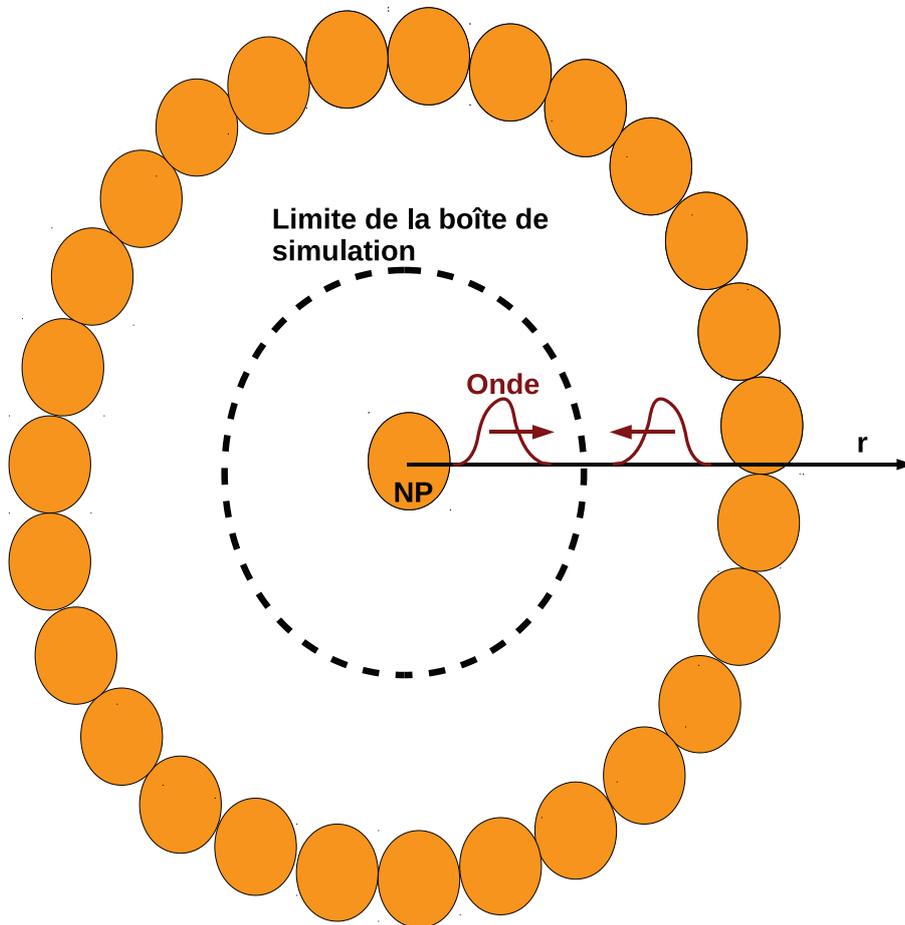


Figure 100: Représentation schématique des conditions aux limites périodiques (PBC). On représente ici l'exemple d'une onde de pression dans la boîte de simulation qui trouve son reflet à une position symétrique par rapport aux bords de cette boîte.

Annexe R : Seuil d'apparition des nanobulles avec un pulse de durée 0,5 ns

La figure présentée dans cette annexe présente le seuil de vaporisation pour un pulse de durée 0,5 ns, comparé au résultat du modèle diffusif. Les fluences permettant la fusion des particules obtenue avec ce même modèle sont également représentées. La cohérence des deux modèles se retrouve pour un pulse long autant que pour un pulse femtoseconde (voir figure 70, page 139).

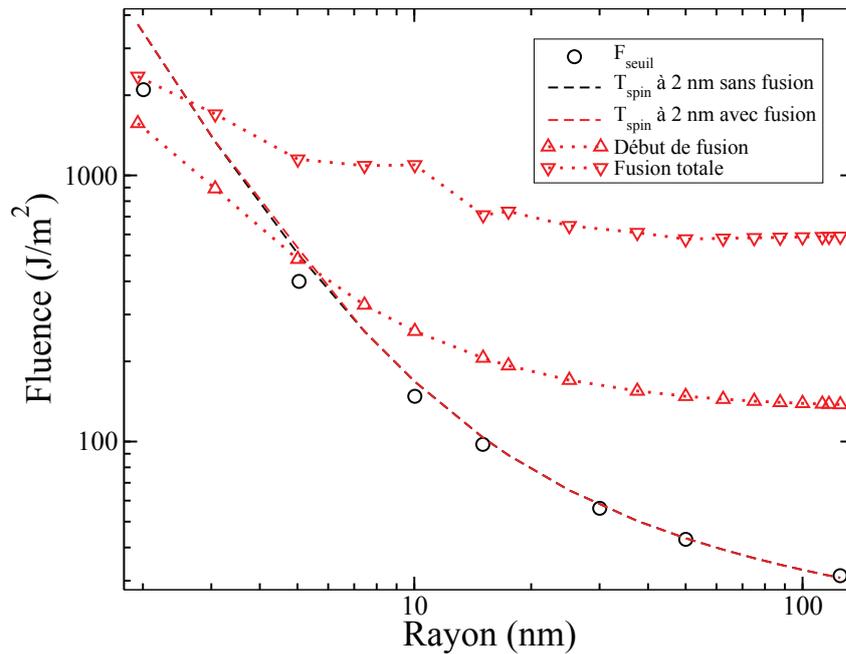


Figure 101: Fluence seuil pour l'ébullition explosive obtenue par le modèle hydrodynamique (cercles noirs). Les tirets montrent le franchissement de la température spinodale avec le modèle diffusif, sans (ligne noire) et avec (ligne rouge) prise en compte de la fusion. Les pointillés avec triangles montrent les seuils de début de fusion et de fusion totale obtenus par le code diffusif. On considère ici un pulse de durée 0,5 ns.

Annexe S : Volume maximum des nanobulles et énergie transmise au fluide

La figure 102 souligne l'existence de trois régimes dans le cas d'un pulse femtoseconde. Elle montre que dans le régime efficace, le volume maximum des bulles est proportionnel à l'énergie transmise au fluide avant que la vaporisation se produise. La conversion de l'énergie du fluide à l'ébullition en travail pour assurer la croissance de la bulle est optimale dans ce régime.

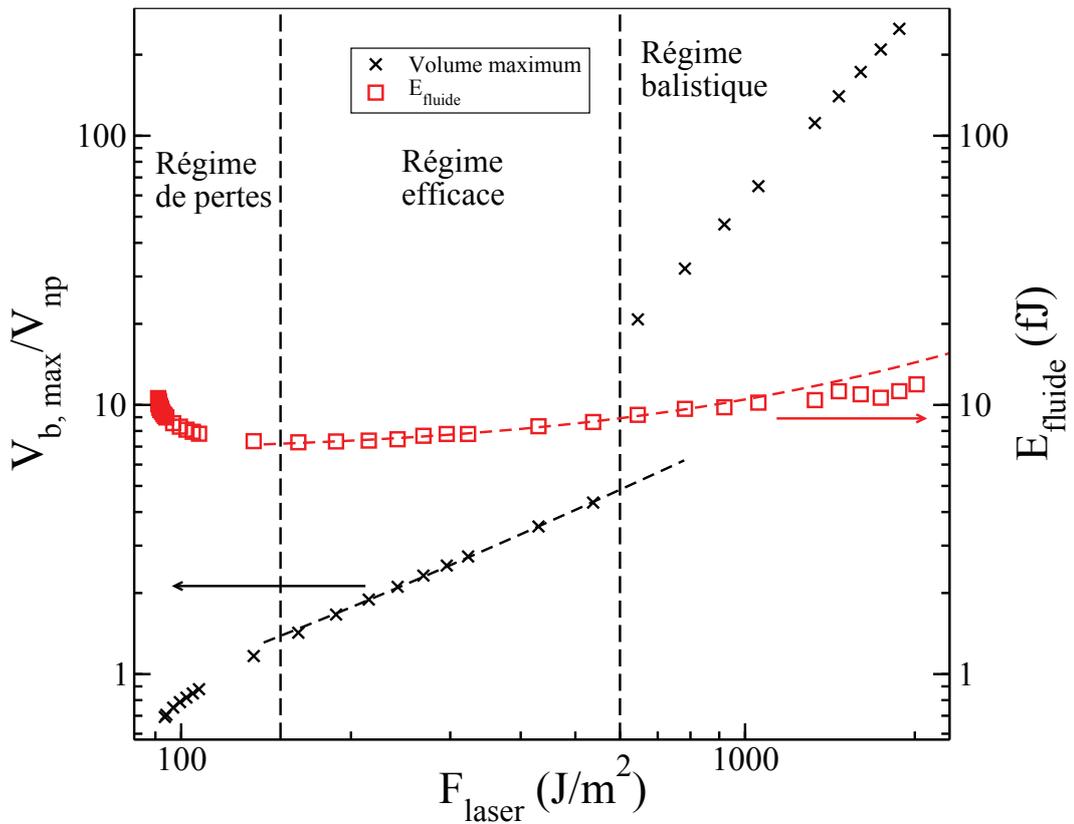


Figure 102: Volume maximum et énergie transmise au fluide lorsqu'une nanobulle apparaît autour d'une nanoparticule de rayon 10 nm chauffée par un pulse femtoseconde. Les lignes en tirets sont des régressions linéaires effectuées dans la région efficace.

La figure 103 représente l'évolution du volume maximum des nanobulles et l'énergie transmise au fluide lorsque l'ébullition explosive se produit dans le cas d'un pulse de durée 0,5 ns. On n'y distingue plus, comme c'était le cas pour un pulse femtoseconde, trois régimes distincts. Le régime balistique succède directement au régime de pertes, sans qu'un régime efficace puisse se mettre en place.

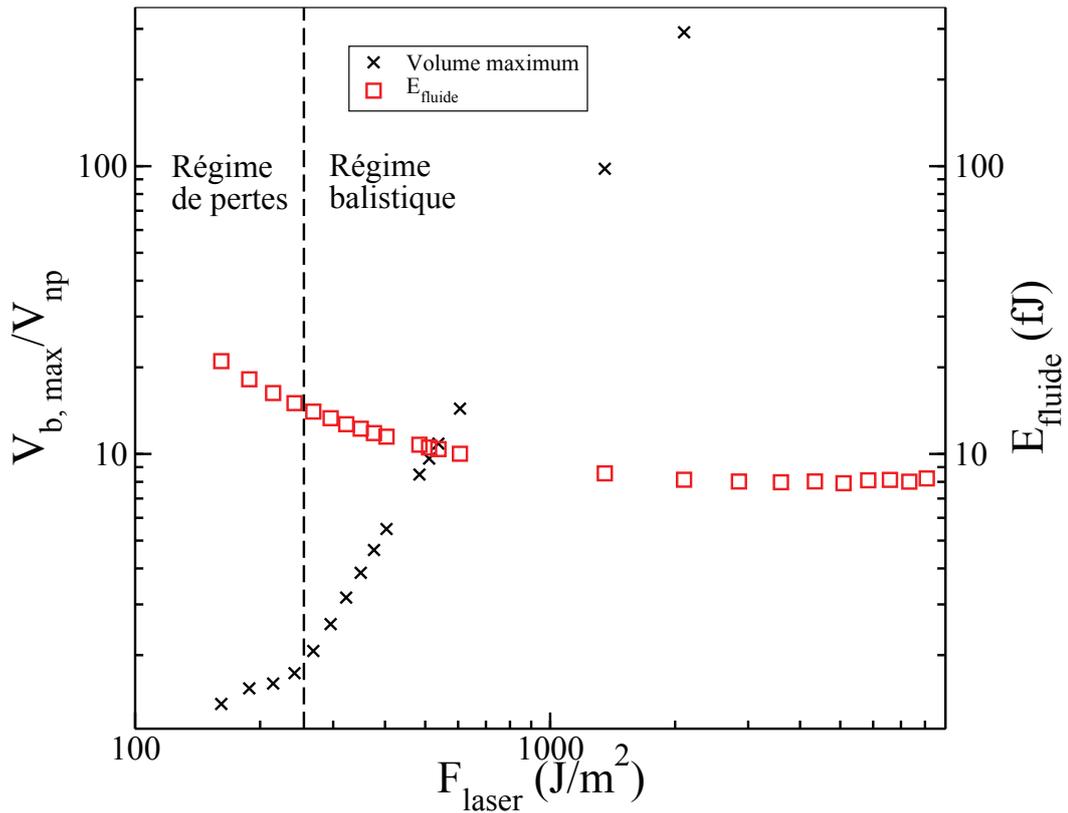


Figure 103: Volume maximum et énergie transmise au fluide lorsqu'une nanobulle apparaît autour d'une nanoparticule de rayon 10 nm chauffée par un pulse de durée 0,5 ns.

Annexe T : Seuil d'apparition des nanobulles et fluence optimale

Les figures 104 et 105 montrent l'évolution du seuil d'apparition et de la fluence optimale en fonction du rayon des particules et de l'angle de contact respectivement.

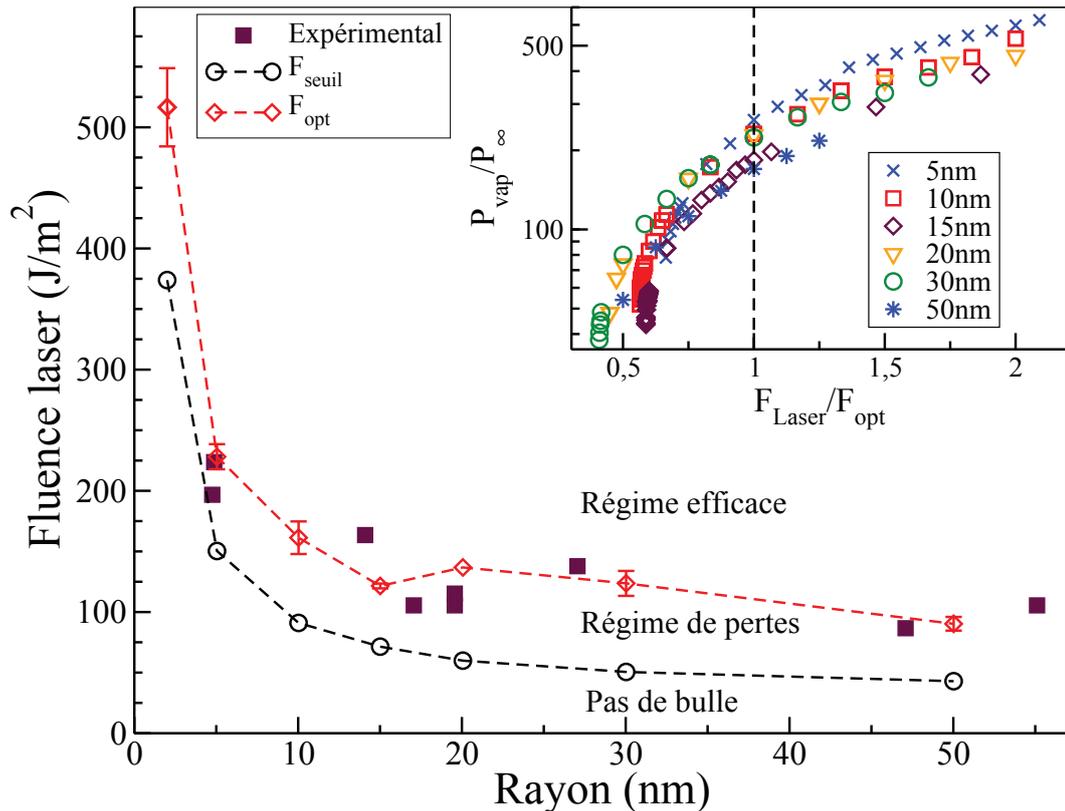


Figure 104: Fluence seuil (F_{seuil}) permettant de générer une nanobulle et fluence optimale (F_{opt}) permettant un transfert minimal d'énergie au fluide lorsqu'une nanobulle est produite, en fonction du rayon R_{np} . On considère ici un pulse femtoseconde et un angle de contact $\theta = 50^\circ$. Les carrés violets sont les seuils d'apparition observés par Plech et al. [1]. L'encart montre la pression dans la vapeur P_{vap} au minimum de densité à l'apparition d'une nanobulle.

On constate sur la figure 104 que le seuil optimum est proche du seuil d'apparition mesuré expérimentalement par Plech et al [1]. Aucune explication ne permet cependant d'expliquer cette proximité. Sur l'encart de cette même figure, on peut voir que la pression dans la vapeur lorsqu'une nanobulle est produite à la fluence optimale est proche de $200 P_{\infty}$, quelle que soit la taille des nanoparticules. Nous n'avons pas trouvé d'explication physique qui expliquerait cette observation. Nous pouvons en revanche expliquer l'augmentation de P_{vap} avec la fluence du laser, puisque le fluide est chauffé

d'autant mieux que la fluence du laser est importante, ce qui résulte en une pression plus forte dans la vapeur.

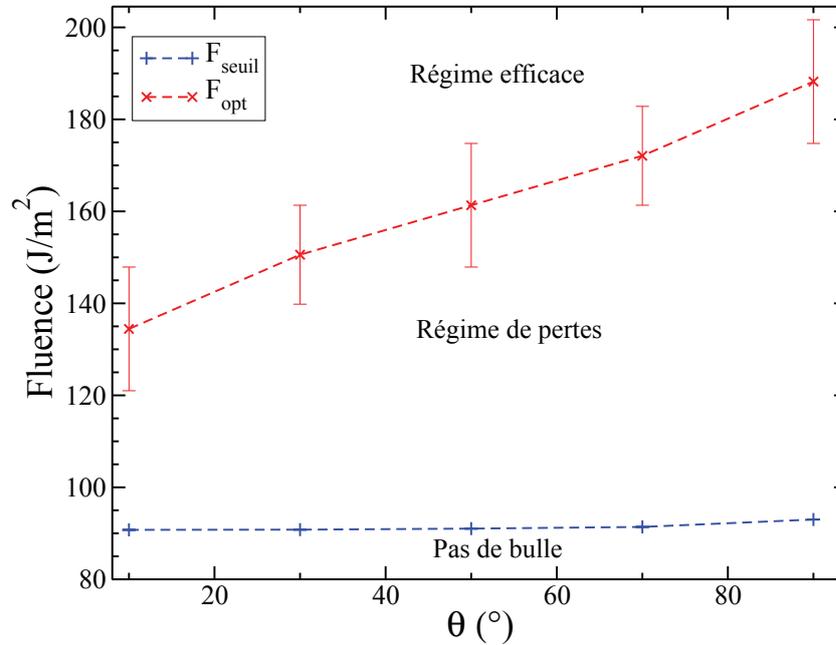


Figure 105: Fluence seuil (F_{seuil}) permettant de générer une nanobulle et fluence optimale (F_{opt}) permettant un transfert minimal d'énergie au fluide lorsqu'une nanobulle est produite, autour d'une particule de rayon 10 nm. On considère ici un pulse femtoseconde.

Sur la figure 105, on constate que le seuil d'apparition des nanobulles obtenu avec les simulations ne varie que très peu avec l'angle de contact. Ceci conforte l'idée d'un seuil de génération dépendant plus de phénomènes liés aux distances interfaciales caractéristiques qu'à la conductance d'interface. La fluence optimale présente elle une variation plus importante car elle est liée directement à la compétition entre le transfert thermique à l'interface particule-fluide et la diffusion dans le fluide. Les angles de contact les plus élevés correspondent à une conductance plus faible et il faut donc augmenter la fluence du laser pour atteindre un transfert optimum et compenser la diffusion dans le fluide.

Annexe U : Évaluation du flux thermique à partir de la théorie cinétique des gaz

Cette annexe reprend le modèle de Boltzmann permettant de déterminer le flux thermique d'origine balistique entre deux murs de températures différentes. Dans un second temps, le même modèle est adapté au cas d'une nanobulle de vapeur entourant une nanoparticule.

1- Molécules entre deux murs

Nous considérons deux murs perpendiculaires aux températures T_- (mur froid) et T_+ (mur chaud) distants de d , comme représenté sur la figure 106. Nous notons ρ_g la densité du gaz compris entre ces deux murs. La masse moléculaire du gaz est notée m . Le libre parcours moyen lpm est tel que le nombre de Knudsen $\mathcal{Kn} = \text{lpm}/d \gg 1$. Nous repérons la position des molécules sur un axe X orienté du mur chaud vers le mur froid.

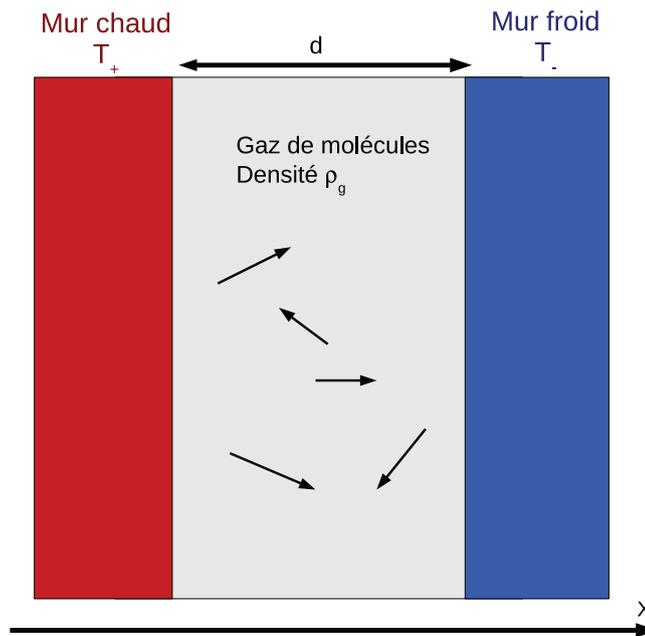


Figure 106: Schéma du cas considéré pour l'étude du flux thermique entre deux murs de températures différentes T_+ et T_- .

Les hypothèses du modèle de Boltzmann que nous considérons sont les suivantes:

- (a) Les molécules en déplacement vers les X positifs (respectivement négatifs) ont subi leur dernière collision avec le mur chaud (respectivement le mur froid). Une collision est suffisante pour que la thermalisation des molécules soit totale. Ces dernières possèdent donc une énergie correspondant à la température T_+ ou T_- .
- (b) Le flux total de particules entre les murs est nul.
- (c) La densité ρ_g est homogène, il n'y a donc pas de flux massique moyen.

De l'hypothèse (a) nous obtenons la fonction de distribution des particules en déplacement suivant le sens positif et négatif de l'axe X:

$$f_{\pm}(\vec{v}) = A_{\pm} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T_{\pm}}\right) \quad (219)$$

Les hypothèses (b) et (c) peuvent s'exprimer par:

$$\begin{aligned} 0 &= \int f(\vec{v}) v_x d\vec{v} \\ \rho_g &= \int f(\vec{v}) d\vec{v} \end{aligned} \quad (220)$$

Résoudre les équations (220) mène à l'expression de A_+ and A_- :

$$\begin{aligned} A_+ &= 2\rho_g \frac{\sqrt{T_-}}{\sqrt{T_+} + \sqrt{T_-}} \left(\frac{m}{2\pi k_B T_+}\right)^{3/2} \\ A_- &= 2\rho_g \frac{\sqrt{T_+}}{\sqrt{T_+} + \sqrt{T_-}} \left(\frac{m}{2\pi k_B T_-}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad (221)$$

Le flux thermique associé au mouvement des molécules s'écrit:

$$\psi = \int \frac{mv^2}{2} f(\vec{v}) v_x d\vec{v} \quad (222)$$

Il ne reste alors qu'à utiliser les expressions de $f(\vec{v})$ et A_{\pm} pour obtenir:

$$\psi = \rho_g \sqrt{\frac{(2k_B)^3}{\pi m}} \frac{\sqrt{T_+ T_-}}{\sqrt{T_+} + \sqrt{T_-}} (T_+ - T_-) \quad (223)$$

2- Nanobulle de vapeur entourant une nanoparticule

Nous adaptons à présent le raisonnement développé précédemment au cas d'une nanoparticule chaude ($T_+ = T_{np}$) entouré d'une bulle de vapeur dans l'eau liquide à température $T_- = T_{\infty}$ (voir figure 107). Il n'est pas parfaitement exact, au vu des résultats de simulation, de considérer que l'interface liquide-vapeur est à une température proche de celle du liquide loin de la particule. Nous conservons cependant cette hypothèse

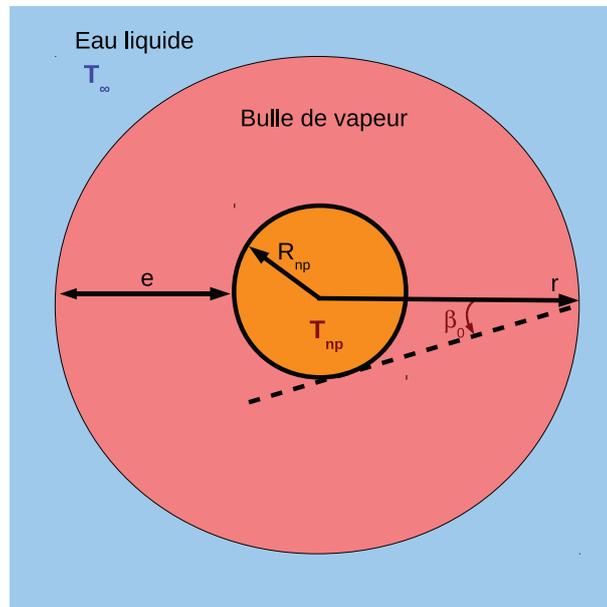


Figure 107: Schéma du cas considéré pour l'étude du flux thermique entre une nanoparticule entourée d'une bulle de vapeur et l'interface liquide-vapeur.

simplificatrice pour ne pas multiplier les paramètres du modèle. Nous notons R_{np} le rayon de la nanoparticule et nous supposons que l'interface liquide-vapeur se situe à un rayon r . L'épaisseur de la bulle est alors $e = r - R_{np}$.

Les conditions (a), (b) et (c) amènent à de nouvelles expressions de A_{\pm} puisque la fraction de molécules thermalisées par la nanoparticule dépend de la position de l'interface liquide-vapeur r . Nous définissons un angle β_0 tel que $\sin(\beta_0) = \frac{R_{np}}{r}$. Les molécules dont la vitesse \vec{v} fait un angle $\beta < \beta_0$ avec l'axe des r se meuvent avec l'énergie correspondant à T_{np} , tandis que les autres molécules portent une énergie relative à T_{∞} .

L'expression du flux thermique à l'interface liquide-vapeur, une fois toutes les expressions simplifiées, devient:

$$\psi = \sqrt{\frac{(2k_B)^3}{\pi m}} \frac{\rho_g \sin^2(\beta_0) \sqrt{T_{\text{np}} T_\infty} (T_{\text{np}} - T_\infty)}{\sqrt{T_{\text{np}}}(1 + \cos(\beta_0)) + \sqrt{T_\infty}(1 - \cos(\beta_0))} \quad (224)$$

3- Comparaison avec l'expression utilisée dans le modèle

Dans le modèle hydrodynamique, nous utilisons l'expression:

$$\phi(r) = \alpha \rho_s \sqrt{\frac{2k_B^3}{m}} (T_{\text{np}}^{3/2} - T_\infty^{3/2}) \frac{R_{\text{np}}^2}{r^2} \quad (225)$$

Nous considérons dans un premier temps, pour n'étudier que l'aspect géométrique contenu dans le coefficient α , que la densité en surface est celle de la vapeur $\rho_g = \rho_s$. Égaliser ϕ et ψ donne une valeur $\alpha = \alpha_{\text{geo}}$ qui dépend de l'épaisseur de la bulle e et de la température de la nanoparticule T_{np} , la température à l'interface liquide-vapeur étant supposée constante. Nous pouvons considérer deux cas limite, $e \rightarrow 0$ et $e \rightarrow \infty$, et tracer la variation de α_{geo} en fonction de la température T_{np} , comme représenté sur la figure 108.

Quel que soit le rayon de la nanobulle, α_{geo} est inférieur à 1 et décroît lorsque la température de la particule augmente. Nous considérons des particules chauffées par des pulses puissants. Pour cette raison, nous pouvons estimer $\alpha_{\text{geo}} \simeq 0,1$. À titre d'exemple, nous avons estimé la température maximum d'une nanoparticule de rayon 30 nm soumise à un pulse de fluence variant entre 500 J/m² et 3000 J/m², comme c'est le cas dans les expériences menées par Plech et al. [1]. Nous obtenons un échauffement de 8500 K et 52000 K respectivement. L'élévation de température est sans doute moins élevée en réalité, en raison de la diffusion dans le fluide avant l'ébullition explosive et du flux balistique lorsqu'une bulle est produite, mais ce calcul rapide donne un ordre de grandeur des températures atteintes.

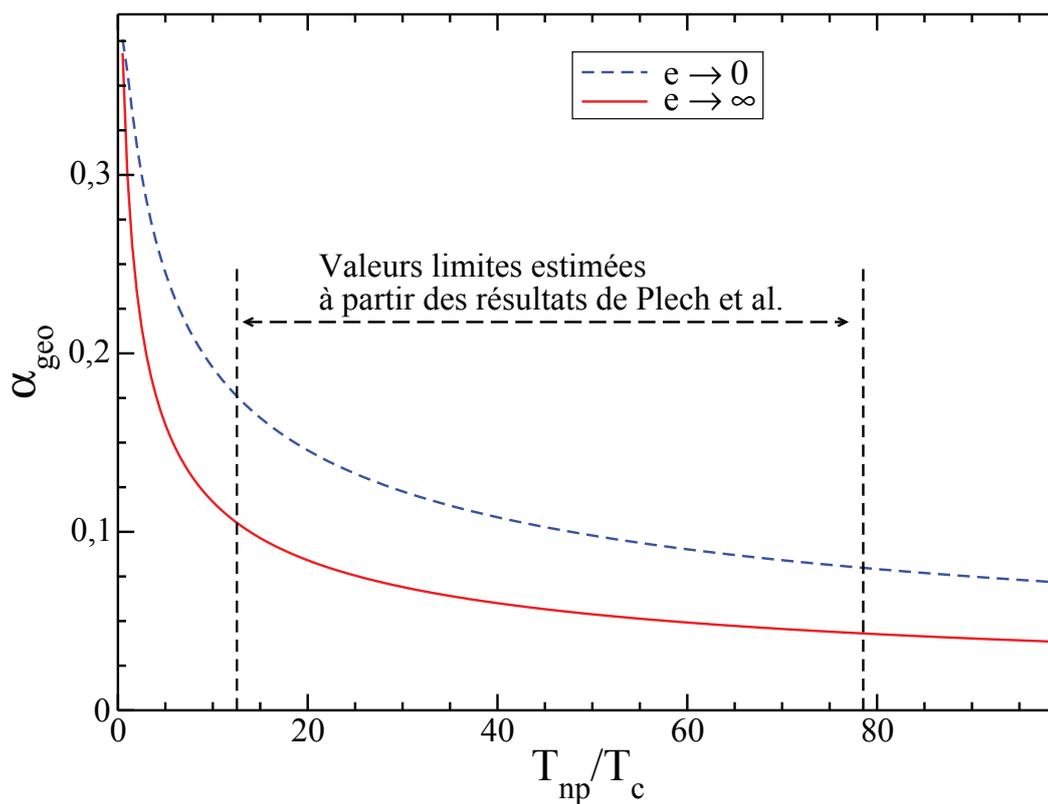


Figure 108: Valeur du coefficient α_{geo} en fonction de la température de la nanoparticule, pour les cas extrêmes $e \rightarrow 0$ et $e \rightarrow \infty$. La flèche noire indique la fourchette de températures maximales atteintes par les nanoparticules de rayon 30 nm dans les expériences de Plech et al. [1].

Annexe V : Évaluation des paramètres thermophysiques de la silice et du silicium

Conductivité thermique: La dépendance en température de la conductivité thermique de la silice et du silicium est donnée par les équations:

$$\lambda_{\text{Si}} = 203913 T^{-1.26}, \quad (226)$$

$$\lambda_{\text{SiO}_2} = 0.624 \ln T - 2.19, \quad (227)$$

où la température T est exprimée en K et les conductivités en W/m/K . Les valeurs expérimentales et les courbes d'ajustement sont représentées sur la figure 109.

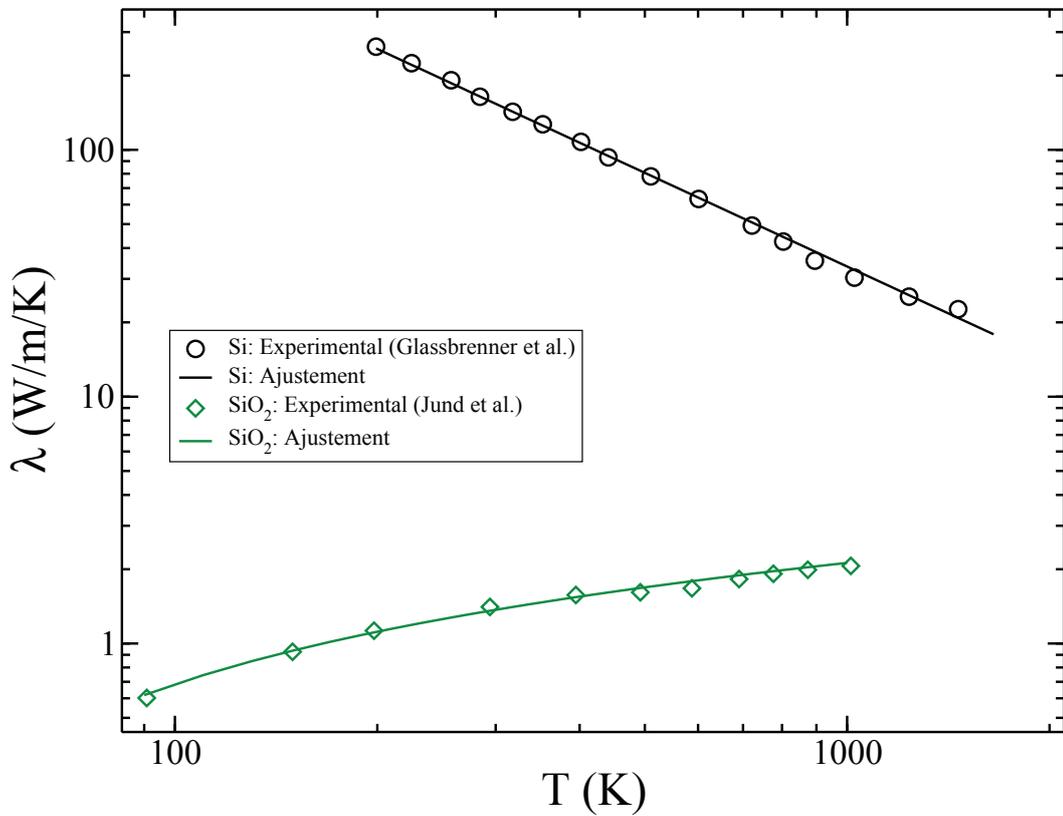


Figure 109: Conductivité thermique de la silice et du silicium extraites des mesures expérimentales [114] et [115]. Les lignes sont les ajustements correspondants aux équations (226) et (227).

Conductance d'interface: La dépendance en température de la conductance électron-phonon pour la silice et le silicium est extraite de la référence [111]. Nous utilisons les expressions suivantes, obtenues par ajustement linéaire:

$$\begin{aligned}\sigma_e^{\text{Au-Si}} &= 25,18 + 0,363 T \\ \sigma_e^{\text{Au-SiO}_2} &= 96,12 + 0,189 T\end{aligned}\quad (228)$$

La figure 110 montre que les équations (228) donnent une représentation pertinente des conductances mesurées expérimentalement.

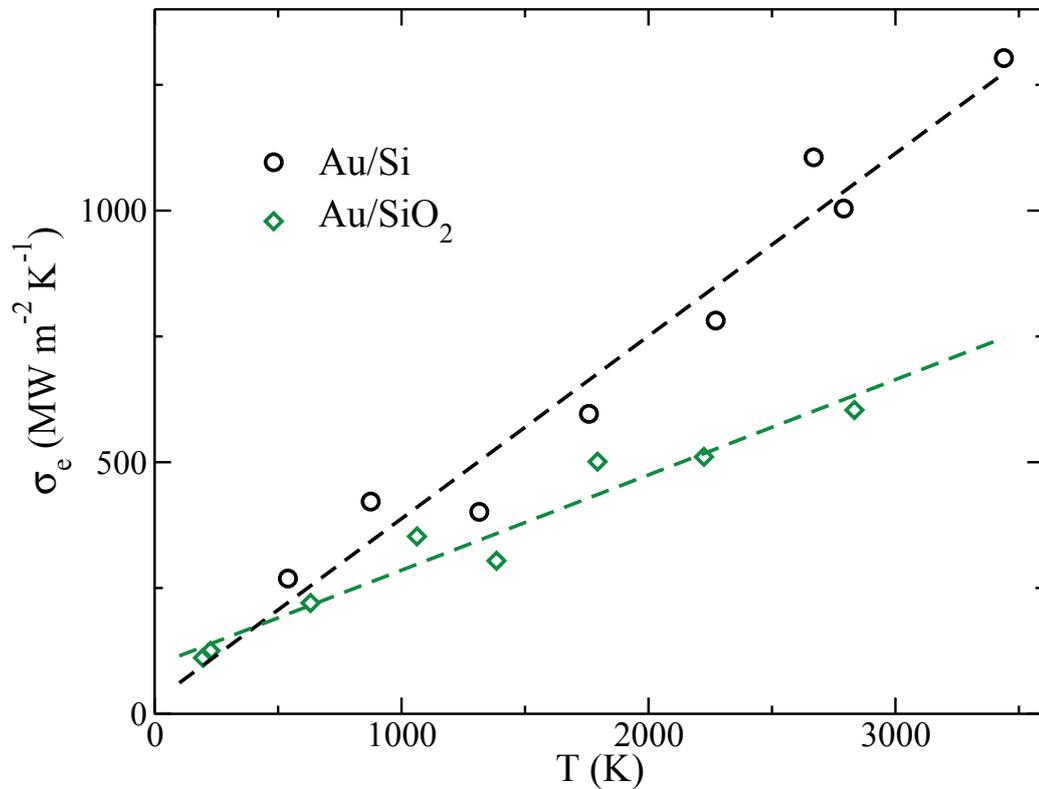


Figure 110: Dépendance en température de la conductance d'interface électron-phonon pour les systèmes or-silice et or-silicium mesurées expérimentalement par [111]. La ligne en tirets représente les valeurs obtenues à partir des équations d'ajustement (98).