

**THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE PARIS-SACLAY**

Par

Hoang Minh NGO

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE PARIS-SACLAY

Domaine:
SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de la thèse:
**Propriétés optiques non linéaires de molécules
et de nanoparticules métalliques pour la photonique**

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 15 Novembre 2016 :

Composition du Jury :

M. Eric FREYSZ	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Mme. Katarzyna MATCZYSZYN	Professeur assistant, Université de Wrocław	Rapporteur
Mme. Agnès MAITRE	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Examinatrice
Mme. Hynd REMITA	Directeur de Recherche CNRS	Examinatrice
M. Joseph ZYSS	Professeur, ENS Cachan	Examinateur
Mme. Isabelle LEDOUX-RAK	Professeur, ENS Cachan	Directrice de thèse

SYNTHESE EN FRANCAIS DU MANUSCRIT DE THESE

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM)
ENS Paris-Saclay / CentraleSupélec / CNRS / Université Paris-Saclay / UMR 8537
61, avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France

L'une des propriétés les plus attrayantes des nanoparticules de métaux nobles réside dans leur forte linéarité optique de second ordre. De nombreuses publications font état d'hyperpolarisabilités très élevées, en relation avec leur résonance plasmonique de surface localisée. Dans ce travail, nous voulons d'abord améliorer les résultats déjà existants pour des nanosphères d'or et d'argent, en effectuant une recherche systématique de l'effet de leurs dimensions sur leurs réponses optiques non linéaires, en particulier pour les particules d'or, pour lesquelles un grand nombre de données est déjà disponible. À cet égard, nous avons exploré les limites supérieure et inférieure des diamètres de particules correspondant à une origine dipolaire de la réponse en seconde harmonique. La validité de cette hypothèse dipolaire a été testée d'une part par des études systématiques de la dépendance en surfaces des hyperpolarisabilités des nanosphères d'or, et d'autre part par une vérification de la réponse dipolaire via l'étude de la diffusion harmonique de solutions de ces particules en fonction de la polarisation incidente. Ensuite, nous avons étendu nos recherches, à partir des nanoparticules des nanosphères d'or et d'argent (AuNSs et AgNSs), vers des géométries plus spécifiques: des nanobâtonnets d'or et d'argent (AuNRs et AgNRs), des nanofleurs de platine (PtNFs) et des nanotriangles ou des nanoprismes d'or (AuNPrs). La logique de cette thèse visant à d'étendre l'étude optique non linéaire quadratique de nanoparticules de métaux nobles à de nouveaux métaux et de nouvelles géométries, à savoir des objets non-sphériques et aussi à des objets non-centrosymétriques. Les premières hyperpolarisabilités du second ordre ont été mesurées dans l'eau par diffusion harmonique de la lumière à 1064 nm.

La présente thèse est organisée comme suit:

Dans le **Chapitre 1**, nous présentons brièvement l'optique non linéaire et les nanomatériaux de métaux nobles pour la photonique ainsi que leurs propriétés optiques. Nous décrivons certains outils d'investigation utilisés pour caractériser la structure et les propriétés optiques non linéaires de nanoparticules de métaux nobles et nous mettrons en avant les motivations de cette thèse.

Le **Chapitre 2** est consacré à la synthèse et aux études optiques structurelles et non linéaires de AuNSs et AgNSs. Les objectifs de cette partie sont triples :

- a) Effectuer une recherche systématique de la réponse optique non linéaire des AuNSs avec des diamètres différents, afin de déterminer les limites de la réponse non linéaire dipolaire de ces nano-objets. On s'attend à ce que la limite supérieure

soit liée à l'émergence des contributions multipolaires au-delà de la validité du modèle de la diffusion Rayleigh (effets non locaux), la limite inférieure correspondant à une diminution du caractère métallique des nanoparticules contenant un petit nombre d'atomes de métal.

- b) Explorer la possibilité de maintenir au cours de plusieurs mois la stabilité colloïdale des particules d'AgNSs, connues pour être moins stables que celles d'or en solution aqueuse.
- c) Mettre en évidence, pour la première fois, à notre connaissance, une forte génération de seconde harmonique par des nanoparticules sèches sous forme de poudres métalliques, en particulier de poudres d'AgNSs fabriquées par décomposition thermique et caractérisées par un test Kurtz et Perry sur poudre à l'aide d'un dispositif similaire à la diffusion harmonique de la lumière.

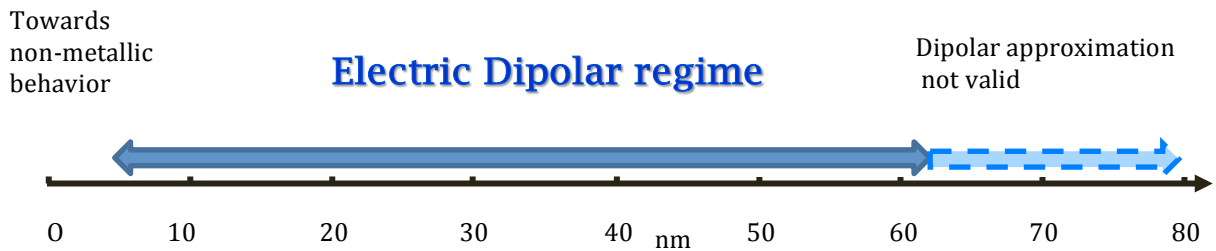


Figure 1 Représentation du domaine de validité du régime dipolaire électrique pour les propriétés optiques non linéaires quadratiques d'AuNSs à 1,06 μm .

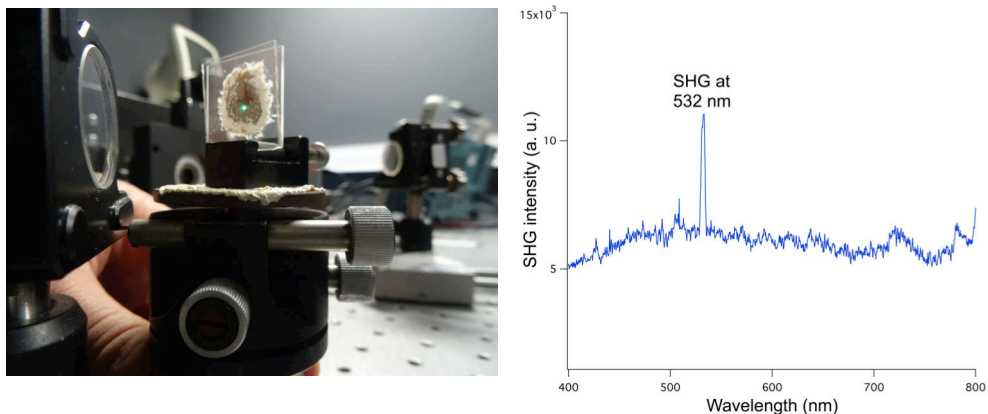


Figure 2 (à gauche) Emission de seconde harmonique visible d'une poudre d'AgNSs irradiée à 1064 nm. (à droite) Spectre d'émission de lumière à partir d'une poudre d'AgNSs éclairée par un laser pulsé nanoseconde émettant à 1064 nm.

Nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de nanosphères d'or et d'argent avec différents diamètres, différents agents de protection et différentes méthodes de réduction et de croissance telles que la technique de croissance à partir de nanogermes. Nous avons démontré que la première hyperpolarisabilité (β) dépend linéairement de la surface des particules d'AuNSs. Le calcul d'une valeur « réduite », de β en tenant compte des facteurs de champ local et de la surface, a montré une valeur remarquablement constante pour la plupart des particules d'AuNSs, confirmant le caractère dipolaire de la réponse optique non linéaire, avec un comportement légèrement différent pour les très petites et grandes particules comme prévu par la théorie. Les valeurs d'hyperpolarisabilités des nanosphères d'or et d'argent sont cohérentes avec celles de la littérature, et montrent de meilleures performances optiques non linéaires avec les nanoparticules d'AuNSs qu'avec celles d'AgNSs à 1,06 μm , en raison de forts effets de résonance plasmon des nanoparticules d'or à cette longueur d'onde.

Une poudre d'AgNSs a été préparée avec succès en utilisant la méthode de décomposition thermique. Le motif de diffraction des rayons X a confirmé la formation de nanocristaux d'argent cubiques à faces centrées, pour une taille des particules d'environ 6,9 nm. La poudre d'AgNSs montre étonnamment une forte réponse optique non linéaire quadratique, proche de celle du KDP. Des solutions colloïdales d'argent ont été préparées avec succès à l'aide d'un agent réducteur. Les spectres UV-Vis d'AgNSs en solution aqueuse, présentent des pics d'absorption spécifique. Les particules d'AgNSs affichent des valeurs de β très élevées, indépendamment de la nature de l'agent protecteur (PVA, PVP).

Le **Chapitre 3** est consacré à la synthèse et aux études optiques structurelles et non linéaires d'AuNRs et d'AgNRs. Cette géométrie de particules est désormais largement utilisée car les nanobâtonnets absorbent dans le proche infrarouge, et génèrent de la chaleur lorsqu'ils sont excités avec une lumière infrarouge, ce qui les rend intéressants pour le traitement du cancer. Si ces nanobâtonnets peuvent être incorporés à des cellules tumorales, le patient peut être exposé à une lumière infrarouge (qui passe à travers le tissu corporel) et les nanobâtonnets situés sur les cellules tumorales chauffent localement, ce qui conduit à la mort des tissus cancéreux, tout en laissant intactes les cellules saines du corps.

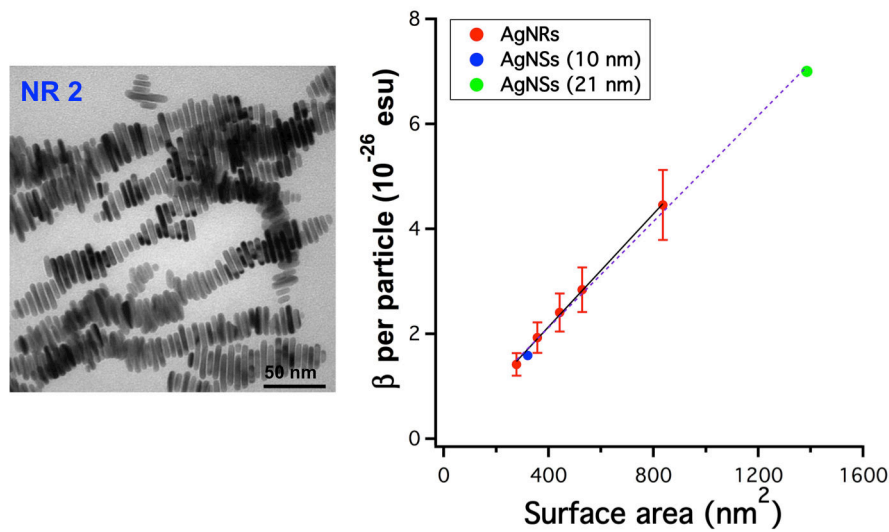


Figure 3 (à gauche) Image de microscopie électronique en transmission de AgNRs ($AR = 6,3 \pm 2,0$); (à droite) Valeurs de la première hyperpolarisabilité (β) par particule d'Ag (disques rouges) dans une solution aqueuse en fonction de la surface de AgNRs. A titre de comparaison, les valeurs de β de nanosphères d'argent (AgNSs, les disques bleu et vert correspondent respectivement à un diamètre de particule de ~ 10 et ~ 21 nm,) dans une solution aqueuse sont incluses.

Des études récentes menées dans notre laboratoire avaient prouvé l'influence du rapport d'aspect de nanobâtonnets sur leurs propriétés non linéaires de second ordre. Nous avons décidé d'effectuer une étude plus systématique des AuNRs et des AgNRs (suite à l'absence de caractérisations optiques non linéaires dans la littérature pour ces derniers) afin d'explorer d'autres effets - comme l'impact de la surface des nanoparticules - et de comparer les hyperpolarisabilités respectives de AuNRs et AgNRs. A cet effet, des solutions colloïdales de AuNRs (rapports d'aspect de 1,47, 1,63 et 2,30) ont été synthétisées par la méthode de croissance à partir de nanogermes et des solutions colloïdales de AgNRs - avec différentes valeurs moyennes de rapports d'aspect (5,0; 6,3; 7,5; 8,2 et 9,7) - ont été élaborées en utilisant une méthode de croissance rapide en une étape.

Nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation d'AuNRs et AgNRs avec différents rapports d'aspect, contrôlés en faisant varier l'agent de protection et l'agent réducteur, en utilisant la méthode de croissance à partir de nanogermes, ou un procédé de croissance rapide en une étape. Les nanoparticules métalliques affichent des valeurs de β très élevées, pour la

première fois dans le cas d'AgNRs. Nous avons démontré que la première hyperpolarisabilité (β) dépend linéairement de la surface des nanobâtonnets métalliques, de la même façon que AuNRs et AgNRs. Cet effet de surface domine l'effet du rapport d'aspect qui a été exploré auparavant pour un ensemble de AuNRs avec des surfaces similaires. Enfin et surtout, la couche de protection polymère choisie pour la synthèse d'AgNR assure une bonne stabilité de ces particules sur plusieurs mois, confirmant leur potentiel pour des applications biologiques.

Le **Chapitre 4** est consacré à présenter, pour la première fois, de grandes valeurs d'hyperpolarisabilité β pour des PtNFs. La rugosité de surface pour ces nanoparticules de formes irrégulières semble être le facteur dominant régissant ces valeurs exceptionnellement élevées de β . Ces nanofleurs ont été synthétisées en solution aqueuse pour six diamètres différents ($\sim 7,0$; $8,0$; $10,0$; $14,0$; $20,0$ et $31,0$ nm) par réduction chimique et des méthodes de croissance à partir de nanogermes.

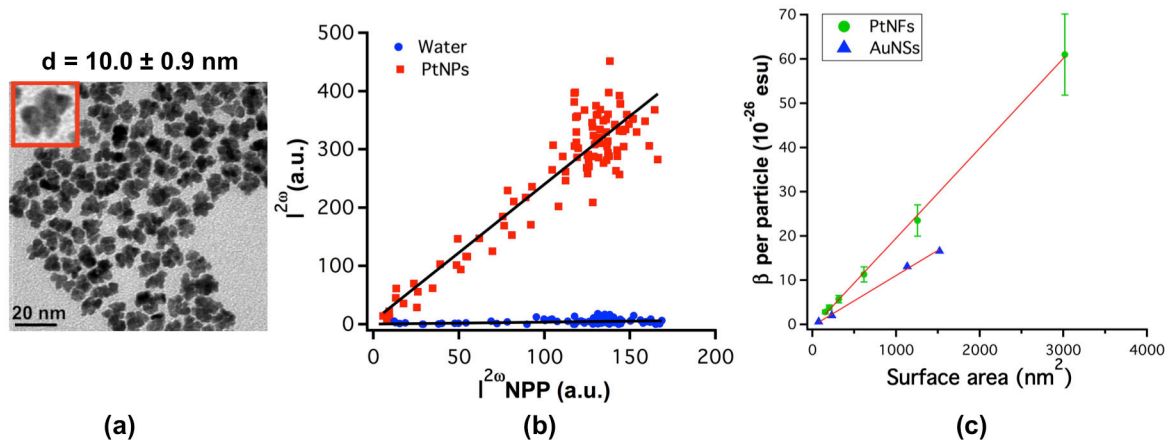


Figure 4 (a) Images de microscopie électronique à transmission de PtNFs (diamètre $\sim 10,0$ nm). (b) Comparaison entre l'intensité de seconde harmonique enregistrée à partir de l'eau pure (disques bleus) et de $3,5 \times 10^{10}$ M de solution aqueuse de PtNFs (carrés rouges) en fonction de l'intensité de seconde harmonique de référence émise par une poudre de NPP. (c) Valeurs de la première hyperpolarisabilité (β) pour des particules de platine (disques verts) et d'or (triangles bleus) en solution aqueuse en fonction de la surface des nanoparticules.

Nous avons montré pour la première fois que les particules de PtNFs affichent des valeurs exceptionnellement élevées d'hyperpolarisabilités β . Ces valeurs de PtNFs sont supérieures à

celles des nanoparticules d'argent et d'or dans la même plage de diamètre. Nous avons démontré que la première hyperpolarisabilité (β) dépend linéairement de la surface moyenne des particules de PtNFs. La rugosité de surface et les irrégularités de forme semblent être le facteur dominant régissant ces valeurs exceptionnellement élevées de β . D'autres études sont en cours pour obtenir un meilleur contrôle de la forme et l'homogénéité de surface des particules de PtNPs afin de fournir une interprétation plus quantitative de ces non-linéarités élevées.

Dans le **Chapitre 5**, des nanoparticules d'AuNPrs non centrosymétriques avec différentes longueurs de côtés, allant de 47,5 à 112,3 nm et avec des sommets plus ou moins "pointus", ont été élaborées en utilisant une méthode de croissance en une étape.

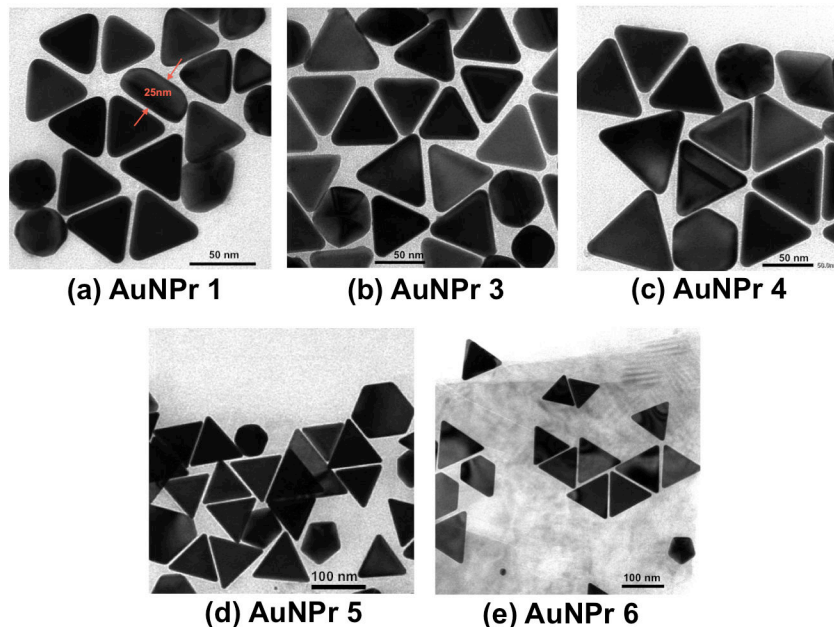


Figure 5 Images de microscopie électronique à transmission d'AuNPrs avec différentes longueurs. La longueur moyenne est (a) $47,5 \pm 3,2$ nm; (b) $66,1 \pm 3,5$ nm; (c) $78,1 \pm 4,1$ nm; (d) $95,4 \pm 5,8$ nm and (e) $112,3 \pm 6,4$ nm.

A notre connaissance, nous avons mesuré pour la première fois les hyperpolarisabilités de ces nanoparticules AuNPrs colloïdales en utilisant la diffusion harmonique de la lumière à 1064 nm. Ces AuNPrs présentent des valeurs élevées de β avec des sommets pointus, et une dépendance linéaire par rapport à leur surface. Cette forte augmentation des valeurs de β par rapport à celles des nanosphères ou des nanorods pour des surfaces similaires, semble

provenir d'effets de pointe, plutôt que de la rupture de la centrosymétrie, car les nanoparticules AuNPrs non centrosymétriques avec des sommets émoussés ne présentent pas des valeurs d'hyperpolarisabilité significativement plus élevées que celles des particules centrosymétriques. Ces résultats apportent un éclairage nouveau sur les propriétés de génération de seconde harmonique de petites nanoparticules métalliques en solution. D'autres études par microscopie confocale de génération de seconde harmonique sur des nanoparticules individuelles devraient fournir plus d'informations sur leur comportement optique non linéaire quadratique.

Les nanoparticules de métaux nobles étudiées dans cette thèse présentent des applications potentielles pour des dispositifs optiques non linéaires. Il serait donc intéressant d'étudier les propriétés optiques non linéaires d'une structure photonique contenant des nanoparticules métalliques étudiées dans cette thèse pour des applications dans un dispositif. De plus, les nanoparticules de métaux nobles étudiées dans cette thèse peuvent être produites à grande échelle avec un coût de préparation faible.

D'autres études sont actuellement en cours pour des particules de surfaces plus élevées dans le but d'explorer les linéarités de nanoparticules de métaux nobles, au-delà du comportement dipolaire; en outre, on devrait étudier l'émission de seconde harmonique de nanoparticules uniques par microscopie non linéaire polarisée. De nouvelles méthodes de synthèse, simples, peu coûteuses et faciles ont été mises au point pour la préparation de nanoparticules de métaux nobles avec des géométries plus particulières telles que des nanoétoiles, des nanocubes, des nanoriz, *etc.* Les réponses optiques anisotropes des nanoparticules non sphériques en font des candidats idéaux pour des applications chimiques, catalytiques en biologiques sur des sites cibles. Pour des applications potentielles futures, on peut espérer que les nanoparticules de métaux nobles de morphologies contrôlées trouveront des applications telles que des capteurs de force *in vivo* pour des séquences alignées copolymère / nanocomposites inorganiques ayant des propriétés anisotropes; pour des catalyseurs intelligents (piles à combustible, traitement des déchets, biotransformation, *etc.*); pour des exhausteurs d'énergie photovoltaïque et d'autres dispositifs de conversion d'énergie; pour élaborer de meilleurs agents thérapeutiques et d'imagerie; pour des sondes de détection de molécules uniques de médicaments, de toxines ou de polluants dans l'environnement; et pour des composants clés dans le transport d'énergie et les nouveaux dispositifs opto-électroniques. Les nanoparticules de métaux nobles, avec leur décalage de résonance de

plasmon de surface vers le proche infrarouge, où l'absorption, la diffusion et la fluorescence de chromophores biologiques endogènes sont minimales, semblent être intéressantes pour des applications biologiques et médicales, en tant que sondes optiques non linéaires, supports de médicaments ou tueurs, de cellules tumorales par hyperthermie.

Titre : Propriétés optiques non linéaires de molécules et de nanoparticules métalliques pour la photonique

Mots clés : optique non linéaire, nanoparticule, génération de second harmonique

Résumé : L'optique non linéaire est un outil très puissant pour l'étude des propriétés photoniques de molécules, de matériaux et de nanostructures. La taille et la forme des nanoparticules de métaux nobles (NMNPs) influencent fortement leurs propriétés optiques non linéaires du second ordre. Dans cette thèse, nous proposons une étude systématique de l'influence de la surface de nanoparticules sur leurs valeurs de première hyperpolarisabilité β . Des nanoparticules en poudre d'argent (de diamètres ~ 7 nm) ainsi que des solutions colloïdales sur NMNPs - avec différentes compositions, tailles et formes - ont été synthétisés : des nanosphères d'argent (de diamètres ~ 10 nm), des nanosphères d'or (de diamètres 3,0; 11,6; 15,8; 17,4; 20,0 et 43,0 nm), des nanobâtonnets d'or (de rapports d'aspect 1,47; 1,63 et 2,30), des nanobâtonnets d'argent (de rapports d'aspect 5,0; 6,3; 7,5; 8,2 et 9,7), des nanofleurs de platine (de diamètres 7,0; 8,0; 10,0; 14,0; 20,0 et 31,0

nm) ainsi que des nanoprismes d'or (d'une longueur de côtés de 47,5 à 112,3 nm). La diffusion harmonique de la lumière (HLS) à 1064 nm est utilisée pour étudier la génération du second harmonique des NMNPs colloïdaux, et d'en déduire leurs valeurs de première hyperpolarisabilité β . Pour les nanosphères et les nanobâtonnets étudiés dans ce travail, nous démontrons que leurs valeurs de β présentent une forte dépendance avec leur surface, qui est le paramètre dominant dans l'évolution des valeurs de β . Par ailleurs, la rugosité de la surface des particules ainsi que la forme des irrégularités des nanofleurs sont responsables de valeurs exceptionnellement élevées de β . En outre, nous démontrons expérimentalement, pour la première fois dans la littérature, que les valeurs de β des nanoprismes présentent non seulement une dépendance linéaire par rapport à la surface, mais sont également sensibles aux courbures des sommets du triangle.

Title : Nonlinear optical properties of molecules and metallic nanoparticles for photonics

Keywords : nonlinear optics, nanoparticle, second harmonic generation

Abstract : Nonlinear optics is well known to be a highly powerful tool to investigate the photonic properties of molecules, materials and nanostructures. Size and shape of noble metal nanoparticles (NMNPs) strongly influence their second-order nonlinear optical properties. In this PhD thesis, we propose a systematic investigation of the influence of the nanoparticle surface area on their first hyperpolarizability β values. Powdery-silver nanoparticles (diameters ~ 7 nm) and colloidal solutions on NMNPs with different composition, sizes and shapes have been synthesized, *i.e.* silver nanospheres (diameters ~ 10 nm), gold nanospheres (diameters 3.0; 11.6; 15.8; 17.4; 20.0 and 43 nm), gold nanorods (aspect ratios 1.47; 1.63 and 2.30), silver nanorods (aspect ratios 5.0; 6.3; 7.5; 8.2 and 9.7), platinum nanoflowers (diameters 7.0; 8.0; 10.0;

14.0; 20.0 and 31.0 nm) and gold nanoprisms (edge length tuned from 47.5 to 112.3 nm). Harmonic light scattering (HLS) at 1064 nm is used to investigate the second harmonic generation from colloidal NMNPs, and to infer their first hyperpolarizability tensor β . For the nanospheres and nanorods investigated in this work, we demonstrate that their β values display a strong dependence with their surface area, which is the dominant parameter in the evolution of β values. Otherwise, particle surface corrugation and shape irregularities of nanoflowers are responsible for exceptionally high β values. Moreover, we report for the first time in the literature that the β values of nanoprisms display not only a linear dependence with respect to the surface area, but are also sensitive to the sharpness of the triangle vertices.

