



HAL
open science

Irradiation laser ultrabrève de nanobâtonnets d'or individuels en milieu aqueux : photo-génération de phénomènes d'intérêt biomédical

Timothée Labouret

► **To cite this version:**

Timothée Labouret. Irradiation laser ultrabrève de nanobâtonnets d'or individuels en milieu aqueux : photo-génération de phénomènes d'intérêt biomédical. Médecine humaine et pathologie. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLC078 . tel-01418113

HAL Id: tel-01418113

<https://theses.hal.science/tel-01418113v1>

Submitted on 16 Dec 2016

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.

NNT : 2016SACL078

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
CENTRALESUPELEC

ECOLE DOCTORALE N°573

Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements, applications et innovation

Spécialité de doctorat : Physique

Par

M. Timothée Labouret

Irradiation laser ultrabrève de nanobâtonnets d'or individuels
en milieu aqueux : photo-génération de phénomènes d'intérêt biomédical

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 10 novembre 2016 :

Composition du Jury :

Mme A. Débarre	Directrice de Recherches CNRS, Univ. Paris-Sud	Présidente du jury
M. E. Cottancin	Professeur, Université Lyon 1	Rapporteur
M. L. Douillard	Ingénieur, CEA Saclay	Rapporteur
M. J. Plain	Professeur, Université Technologique de Troyes	Examineur
M. B. Palpant	Professeur, CentraleSupélec	Directeur de thèse
M. R. Pansu	Directeur de Recherches CNRS, ENS Cachan	Invité
M. J.-F. Audibert	Assistant Ingénieur, ENS Cachan	Invité

*« Je ne crois pas que les ondes
sans fil que j'ai découvertes auront
une quelconque application. »*

— Heinrich Rudolf Hertz.

Remerciements

Certains sont parfois étonnés d'apprendre que j'ai trouvé ma thèse sur Google. A l'ère des multiples réseaux (étudiants, professionnels, réels ou virtuels), ce sont pourtant les mots-clés *laboratoire*, *nanoparticules* et *biologie* qui m'ont amené à découvrir le Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM). Merci à Bruno de m'avoir dès le départ proposé ce sujet de thèse, de m'avoir soutenu, formé et accordé sa confiance pendant la totalité de ces trois dernières années, tant dans la recherche que dans les missions d'enseignement. Merci également à Robert, du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) pour son encadrement, sa confiance et son enseignement qui a notamment comblé une partie de mes lacunes en chimie. Leur direction conjointe et le double cadre de travail CentraleSupélec – Ecole Normale Supérieure (ENS) de Cachan ont créé des conditions excellentes pour le développement de cette thèse.

Je remercie aussi l'ensemble des deux équipes (LPQM et PPSM) pour l'entraide et la bonne humeur qui y règnent. Je ne serais pas arrivé au bout de cette thèse sans l'aide technique et le soutien de Jeff, Nadia, Thomas, Abdel, Majid, Jean-Pierre, Valérie, Joseph, Simona, Rasta, Nadezda et Christine, pour ne citer qu'eux. Jeff est de loin celui avec qui j'ai le plus travaillé. Aucune des expériences que je rapporte dans ce manuscrit n'aurait été possible sans ses multiples compétences pratiques et le nombre impressionnant d'heures qu'il a passé à développer et régler les dispositifs expérimentaux que j'ai ensuite utilisés. Pour cela et pour sa sympathie, je lui suis très reconnaissant. Merci à tous les voisins de bureau(x) que j'ai eus au fil des trois ans pour la bonne ambiance : Robert, Bruno Le Pioufle, Olivier, Pierre, Claudia, Sakina, Bastien, Zhengyu, Clément, Aurélia, Pamina, Gramoz, Vita et Tadele, avec une pensée particulière pour les repas crêpes du bureau microfluidique.

Je garde également un bon souvenir de mes passages au laboratoire PHENIX (anciennement PECSA) à Jussieu. Christine Ménager, Ali, Anjali et Kristian ont contribué à rendre ces séjours productifs et amusants à la fois. Je les remercie pour leur accueil.

J'ai eu la chance par ailleurs de me voir proposer une mission complémentaire enseignement à CentraleSupélec par le département Physique. Pour cela, je remercie Jean-Michel Gillet, Pierre-Aymeric Janolin et à nouveau Bruno pour leur confiance. J'ai ainsi été chargé de travaux pratiques, de travaux dirigés et même d'un cours à l'Ecole Centrale Paris ! Ce fut une expérience nouvelle et très profitable. L'enseignement est effectivement un parfait complément à la recherche en laboratoire. Le fait de faire partie d'une équipe d'enseignement impliquée à 100% dans l'apprentissage des élèves a été formateur et agréable.

Je remercie également les membres du jury, Emmanuel Cottancin, Ludovic Douillard, Anne Débarre et Jérôme Plain (bien que ce dernier n'ait finalement pas pu venir) et particulièrement les rapporteurs de ce manuscrit pour le temps qu'ils ont accepté de m'accorder. Je suis particulièrement reconnaissant envers Ludovic et Anne à qui je me suis plusieurs fois adressé pendant ma thèse et qui m'ont aidé à progresser dans mon travail sur les plans théorique, numérique et expérimental.

Enfin, je n'aurais pu me lancer dans ce travail de recherche sans le soutien inconditionnel dont font preuve ma famille et ma compagne. Mes parents m'ont toujours offert un environnement propice au meilleur épanouissement personnel, affectif et intellectuel. Marion, quant à elle, m'accompagne dans tous mes choix, en veillant dans le même temps à ce que je les assume sereinement. Pour tout cela, je ne saurais assez les remercier.

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	9
1 Réponse optique d'un nanobâtonnet d'or	15
1.1 Structure électronique de l'or	16
1.1.1 Structure de bandes	16
1.1.2 Electrons de conduction	17
1.2 Fonction diélectrique de l'or	20
1.2.1 Phonons	21
1.2.2 Contribution des transitions interbandes	22
1.2.3 Contribution des transitions intrabandes	24
1.3 Réponse optique de nanoparticules d'or	25
1.3.1 Résonance de plasmon de surface d'une nanosphère d'or	25
1.3.2 RPS d'un nanobâtonnet d'or	29
1.3.3 Réponse optique de nanobâtonnets d'or en suspension aqueuse	32
1.4 Calcul de la RPS d'un AuNR à grand rapport d'aspect dans l'eau	34
1.4.1 Aperçu des méthodes numériques existantes	35
1.4.2 Calcul par l'approximation dipolaire discrète (DDA)	36
1.4.3 Calcul par la méthode des éléments frontières (BEM)	42
2 Dynamique des échanges d'énergie ultrarapides dans le système AuNR-eau	45
2.1 Réponse aux temps longs	47
2.1.1 Echauffement du métal	47
2.1.2 Echauffement du milieu	48
2.1.3 Applications photo-thermiques dans le domaine biomédical	52
2.1.4 Comparaison avec le régime continu : limites de la microscopie optique	54
2.2 Réponse aux temps courts	56
2.2.1 Approche thermique : modèle à deux températures (TTM)	57
2.2.2 Approche générale : équation de Boltzmann	58
2.2.3 Calcul approché des termes de l'équation de Boltzmann	59
2.2.4 Emission d'électrons	62
2.2.5 Influence sur la réponse optique transitoire	65
2.2.6 Séquence de calcul	66
2.2.7 Résultats aux temps courts	67

3	Calcul de la génération de nanoplasma dans l'environnement aqueux d'un AuNR	77
3.1	Principe de production de plasma par laser pulsé	78
3.1.1	Paramètre de Keldysh et régimes d'ionisation	79
3.1.2	Modèle simplifié pour l'eau : équation à taux	80
3.2	Adaptation du modèle à la génération plasmonique de nanoplasma	84
3.2.1	Modification de l'équation à taux	84
3.2.2	Calcul du facteur d'exaltation de champ	85
3.3	Résultats	86
3.3.1	Production de plasma et claquage optique	86
3.3.2	Réponse globale aux temps courts	89
4	Photoluminescence d'AuNR à signature multiphotonique	93
4.1	Dispositif expérimental de microscopie de durée de vie de fluorescence	94
4.1.1	Mode imagerie de fluorescence	94
4.1.2	Mode durée de vie de fluorescence (FLIM)	96
4.1.3	Mode anisotropie	96
4.2	Photoluminescence d'un AuNR individuel	97
4.2.1	AuNR individuels dans un hydrogel	97
4.2.2	Dépendance de la luminescence en polarisation de l'excitation (<i>publication</i>)	102
4.2.3	AuNR individuels sur verre	105
4.2.4	Déformation d'un AuNR et effet sur la photoluminescence	108
4.2.5	Limites expérimentales	111
4.3	Photoluminescence d'AuNR en suspension aqueuse	111
4.3.1	Durée de vie de l'état excité	112
4.3.2	Spectre visible	112
4.3.3	Polarisation de l'émission	115
4.4	Mécanisme proposé	118
5	Production plasmonique de dérivés réactifs de l'oxygène	123
5.1	Principe des expériences	126
5.1.1	Méthode de détection des ROS (fluorophore DHR)	126
5.1.2	Méthode de préparation des échantillons en suspension	128
5.2	Production de ROS par des AuNRs en suspension aqueuse	129
5.2.1	Protocole d'irradiation	129
5.2.2	Résultats	132
5.3	Production de ROS par un AuNR individuel	134
5.3.1	Dépendance en polarisation de l'excitation (<i>publication</i>)	136
5.3.2	Limites expérimentales	138
5.4	Mécanismes proposés	140
	Conclusion	147
	A Fonction de Fowler	151
	B Schéma numérique	153
	C Protocoles de préparation des solutions	157
	Notations et abréviations	159

Bibliographie

169

Introduction

Durant la seule année 2015, plus de 1400 publications scientifiques ont associé l'or, l'échelle nanométrique, la lumière et le monde biomédical. C'est 100 fois plus qu'en 2000 (Figure 1).¹ Même si l'engouement pour les nanosciences a décuplé le nombre d'études dans ce domaine en 15 ans, il ne suffit pas à rendre compte de l'explosion d'un sujet aussi spécialisé. En réalité, cette croissance soudaine est due à la rencontre d'un ensemble de connaissances et de technologies matures avec le potentiel biomédical inhérent aux nanostructures d'or [1]. Ce constat se vérifie tout particulièrement dans le cas des nanobâtonnets d'or (notés AuNR²) [2].

Tout d'abord, les avancées récentes en nanoplasmonique couplées à la puissance de calcul des processeurs modernes permettent aujourd'hui de calculer la réponse optique d'une nanoparticule d'or de forme arbitraire dans des conditions thermodynamiques usuelles [3–5]. On sait depuis 1908 grâce aux travaux de Mie [6] que cette réponse fait apparaître une résonance dans le spectre des sections efficaces d'absorption et de diffusion. Ce phénomène est dû à l'excitation par l'onde incidente d'une oscillation collective d'électrons, en phase, par rapport au réseau ionique du métal [2]. Appelée résonance de plasmon de surface ou RPS, cette propriété confère notamment aux nanoparticules d'or deux caractéristiques très utiles : une forte absorption du champ électromagnétique incident et son amplification locale à proximité des nano-objets (champ proche exalté) [2]. Dans le cas d'objets non sphériques, comme les AuNR, la brisure de symétrie induit une levée de dégénérescence de la RPS [7, 8], démontrée par exemple par l'extension de Gans à la théorie de Mie [9]. En outre, l'amplitude et la longueur d'onde du mode de résonance parallèle à l'axe de l'AuNR (longitudinal) augmentent avec son rapport d'aspect [5, 7].

La forte absorption permet d'injecter de l'énergie dans une nanoparticule d'or. La dynamique des échanges d'énergie qui en résultent peut également être calculée précisément dans les conditions thermodynamiques usuelles [10]. La réponse stationnaire, d'une part, est uniquement de nature photo-thermique, le métal étant à l'équilibre thermodynamique. La physique en jeu se résume alors aux transferts de chaleur entre la nanoparticule et son milieu environnant, lesquels sont régis par la loi bien connue de Fourier [10, 11]. La réponse impulsionnelle, d'autre part, implique dans les premiers instants des échanges d'énergie plus complexes entre plusieurs sous-systèmes possédant chacun leur énergie thermique : le gaz d'électrons du métal, son réseau ionique et le milieu extérieur [7, 10]. Le calcul complet de cette dynamique dans le cas général (gaz d'électrons hors équilibre) fait appel à l'équation de Boltzmann [12]. Elle a été résolue de façon approchée à partir des années 1990 [12, 13] dans la limite des perturbations modérées, suivant une méthode qui peut

1. Recherche effectuée sur *webofknowledge.com* le 21 juillet 2016 sous la forme : *Sujet = (gold* OR Au) nano* (bio* OR medic*) (photo* OR light* OR laser*)*. L'astérisque autorise une terminaison quelconque du mot-clé.

2. Toutes les abréviations et notations sont regroupées à la fin de l'ouvrage.

aujourd'hui s'effectuer sur un ordinateur standard. Le régime impulsif est une modélisation de l'irradiation de nanoparticules d'or par un laser femtoseconde (impulsions ultrabrèves).

En effet, le développement de ces modèles a été accompagné par des avancées technologiques, chaque partie faisant tour à tour progresser l'autre. Ainsi, l'avènement des lasers ultrabrefs compacts à partir des années 1980 [14, 15] a permis de caractériser expérimentalement la réponse optique et la dynamique des échanges énergétiques dans l'or en régime ultrabref [12, 13, 16]. Par ailleurs, bien que la méthode de synthèse « moderne » de nanosphères d'or en milieu aqueux soit connue depuis 1857 [17], il a fallu attendre 2001 pour que soit maîtrisée la fabrication d'AuNR de dimensions contrôlées en suspension aqueuse [18]. De cette façon, l'objet (l'AuNR) et l'outil (le laser femtoseconde) sont disponibles depuis les années 2000. Des expérimentateurs en ont tiré parti pour caractériser leur interaction, le plus souvent dans un régime de faibles perturbations [2]. La compréhension de la physique de l'AuNR sous excitation lumineuse a ainsi considérablement progressé sur de nombreux plans (relaxation électron-phonon [3, 19], réponse optique transitoire [3], photoluminescence [20, 21], nonlinéarités [2, 22], vibrations acoustiques [23], etc.). Cette liste de progrès n'est pas exhaustive mais elle donne un aperçu du premier ingrédient de l'engouement actuel, à savoir la maîtrise relative de la physique de l'AuNR irradié. Cette physique est aujourd'hui bien comprise dans l'ensemble lorsque les conditions sont « simples » (perturbations modérées) et les technologies actuelles permettent de la mettre en pratique dans tout laboratoire.

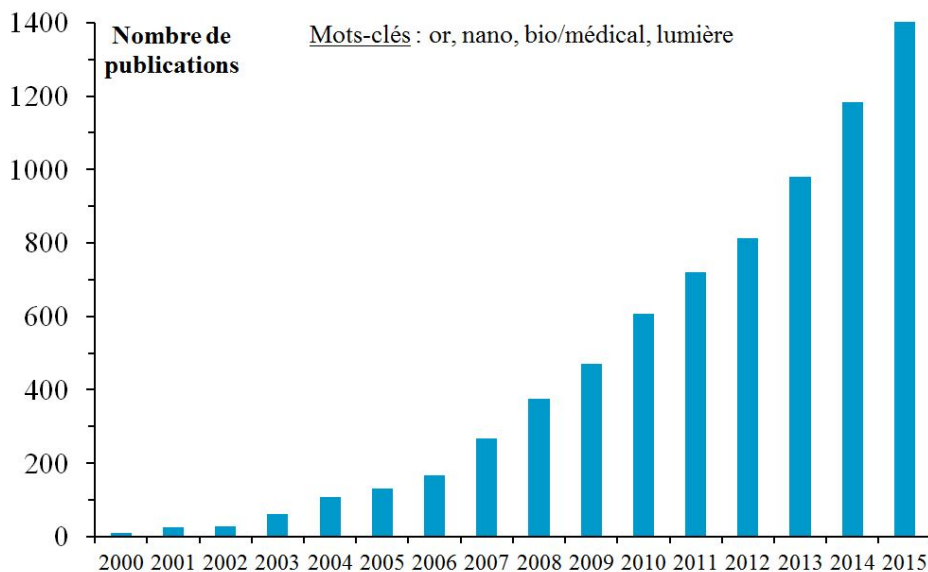


Fig. 1 – Nombre de publications contenant les termes « or », « nano », « bio/médical » et « lumière » en fonction de l'année. Source : Web of ScienceTM.

En parallèle, les AuNR sont par nature extrêmement prometteurs pour déclencher sous excitation optique des phénomènes d'intérêt biologique ou médical.³ C'est le deuxième ingrédient nécessaire à l'explosion de notre thème de recherche. Contrairement au premier, il se fonde sur les applications. Par exemple, l'irradiation laser d'un AuNR permet d'injecter efficacement de l'énergie dans la nanoparticule. L'énergie est par la suite transférée à l'environnement proche, le plus souvent sous forme de chaleur [10, 11]. Elle peut avoir un effet excitateur, voire destructeur, sur

3. Les nanoparticules d'or comptent bien d'autres applications dans des domaines comme la couleur [24], la photonique [25], la photocatalyse [26] ou le stockage optique d'information [27]. Une analyse de l'ensemble de ces applications sort du cadre de ce travail.

une cible proche choisie. Rappelons que l'on peut aussi contrôler précisément la longueur d'onde de résonance longitudinale des AuNR via leur rapport d'aspect. Or, les procédures *in vivo* où la lumière doit pénétrer sous la peau nécessitent de se placer dans la fenêtre de transparence des tissus (650–1350 nm [28]). Les AuNR sont donc d'excellents candidats pour de telles applications. A cela s'ajoute la capacité pour les nanoparticules en général de rentrer dans les cellules (par exemple, par endocytose) voire de passer la barrière hémato-encéphalique selon leur taille [29]. Enfin et surtout, l'or est un matériau biocompatible [29].⁴ C'est donc naturellement que les scientifiques ont commencé à introduire des AuNR, dont la physique de base est connue, dans des environnements *a priori* éloignés de la physique : les milieux biologiques.

De multiples effets ont été démontrés expérimentalement en milieu biologique à ce jour [2]. Par exemple, les AuNR peuvent servir de biosenseurs ultrasensibles pour le diagnostic. On distingue à cet effet deux principales techniques. La première repose sur le décalage spectral de la RPS longitudinale par changement d'indice du milieu extérieur lorsqu'une molécule d'intérêt se lie à la nanoparticule [30]. La seconde, appelée diffusion Raman exaltée de surface ou SERS, consiste à amplifier le signal de diffusion Raman d'une molécule d'intérêt grâce à l'exaltation du champ proche électromagnétique au voisinage d'une nanoparticule [31]. En imagerie *in vitro* ou *in vivo*, les AuNR jouent le rôle d'agents de contraste ou de sondes lumineuses en exploitant au choix la forte section efficace de diffusion [32] ou la photoluminescence de la nanoparticule [33, 34]. Certaines thérapies tirent également parti de la forte absorption optique liée à la RPS. C'est le cas de la thérapie photothermique du cancer dans laquelle on irradie des AuNR à proximité de cellules tumorales afin que l'énergie absorbée soit convertie en chaleur pour détruire les cellules malignes par hyperthermie [35]. La thérapie photodynamique est une technique similaire qui repose sur un processus chimique : l'AuNR excité déclenche la formation de dérivés réactifs de l'oxygène dont le caractère oxydant est potentiellement destructeur pour les cellules voisines [36]. La génération d'un plasma au voisinage de l'AuNR par absorption d'une impulsion laser intense peut également être utile à la nanochirurgie en perforant la membrane de cellules [37, 38]. Les AuNR sont aussi souvent utilisés au sein d'un nano-objet plus élaboré pour l'administration de médicaments ou de gènes [39]. Par exemple, ils peuvent être couplés avec des polymères thermosensibles encapsulant des agents thérapeutiques. L'irradiation laser déclenche alors l'effondrement des chaînes polymères par effet photo-thermique, libérant par conséquent les molécules thérapeutiques dans la zone ciblée [40]. Tous ces exemples ne sont pas nécessairement limités aux nanobâtonnets, mais cette forme est particulièrement adaptée à cause de trois facteurs principaux : la possibilité de contrôler la longueur d'onde de la RPS, le facteur de qualité élevé de cette résonance et l'exaltation de champ particulièrement intense qui en résulte [2]. Quel que soit le système, ce sont toujours les AuNR qui sont à l'origine de l'effet photo-induit via la RPS. Un grand nombre de ces études requiert l'utilisation d'impulsions laser ultrabrèves et intenses.

Toutefois, les mécanismes physiques sous-jacents sont pour la plupart encore mal compris. Cela tient notamment aux conditions expérimentales souvent particulières voire extrêmes dans lesquelles sont conduites les expériences en milieu biologique ou médical. En premier lieu, la nature liquide de l'environnement (aqueux) est source de difficultés par rapport à un milieu solide ou gazeux :

4. La cytotoxicité des nanoparticules ne dépend pas seulement des propriétés du matériau massif. Elle doit être mesurée indépendamment pour chaque type de nanoparticule, fonctionnalisation incluse. D'après Alkilany *et al.* [29] (2010), de nombreux rapports ont conclu que les nanoparticules d'or n'étaient pas toxiques. Néanmoins, ce résultat ne fait pas l'unanimité, c'est pourquoi les auteurs ont appelé à des études plus complètes et méthodiques pour confirmer la biocompatibilité des nanoparticules d'or (notamment en fonction des agents stabilisateurs et de la voie d'administration).

orientation aléatoire et mouvement des AuNR, diffusion des molécules, captation des électrons, diffusion de la lumière. Cela limite fortement les mesures de microscopie à sonde locale et de microscopie électronique, n'autorisant presque que la microscopie optique (dont la résolution est plus limitée). De façon subsidiaire, la nature chimique du milieu est complexe, variable et mouvante : molécules d'eau, gaz dissouts, ions, molécules biologiques, ligands partiellement adsorbés sur l'or, etc. Ces espèces influent sur les propriétés optiques, mécaniques et chimiques de l'environnement proche des AuNR. Elles sont à l'origine d'effets photo-induits multiples dont chacun possède un mécanisme physico-chimique propre. La modélisation de ces processus est en général difficile à relier à la réponse plasmonique car elle met en jeu des objets discrets (molécules, électrons libres) alors que la nanoplasmonique traite de solides et de milieux continus [26, 41]. Par ailleurs, la photo-génération des effets les plus utiles (luminescence, émission d'électrons, création de plasma) suppose généralement des intensités crêtes très élevées [38, 42]. Les AuNR sont alors excités dans un régime de fortes perturbations dont la modélisation est délicate. Ce régime complique toute la physique de l'interaction lumière-AuNR, ce qui inclut la réponse électronique ultrarapide, la dynamique des échanges d'énergie, les propriétés thermiques des sous-systèmes et la réponse optique transitoire [43, 44]. Enfin, la RPS et la source optique doivent être sélectionnés dans la fenêtre de transparence des tissus (grand rapport d'aspect, laser proche-infrarouge, la plupart du temps ultrabref) [28]. Cela entraîne des contraintes théoriques et expérimentales (fabrication, excitation et détection). C'est pourquoi, malgré une bonne connaissance de la physique des nano-objets eux-mêmes et des effets biomédicaux avérés, la compréhension des processus physico-chimiques impliqués reste incomplète. Actuellement, des problématiques comme (i) la nature et la distribution de l'émission d'électrons aux puissances modérées [37, 45], (ii) le processus à l'origine de la photoluminescence multiphotonique [46–48] ou encore (iii) le mécanisme dominant de perforation de membranes cellulaires [49, 50] restent sans réponse définitive.

C'est ce manque que nous souhaitons combler, au moins partiellement, grâce au présent travail : comprendre les mécanismes physico-chimiques à l'origine des effets biomédicaux produits par l'excitation optique d'un AuNR. Nous étudions pour cela le système « modèle » de l'AuNR à grand rapport d'aspect irradié par un laser proche-infrarouge ultrabref dans un milieu aqueux. En ce qui concerne les expériences, ce milieu peut prendre plusieurs formes (voir ci-dessous), mais aucun environnement réellement biologique n'est utilisé. Les résultats expérimentaux présentés ici ne sont donc pas immédiatement transposables aux procédures biomédicales. Néanmoins, nous nous efforçons d'imiter certains paramètres biologiques dans les deux derniers chapitres pour réduire l'écart. Le reste des paramètres (objets, conditions d'irradiation) est choisi pour correspondre au mieux aux protocoles de biologie. Plutôt que de chercher à produire de nouveaux effets, nous espérons ainsi préciser et approfondir les connaissances sur les processus physiques impliqués dans les effets connus. Le système modèle choisi rend ce progrès possible en donnant au physicien un bien meilleur contrôle sur les essais numériques et expérimentaux que ne l'aurait permis un matériau biologique. Il nous permet notamment de réaliser de nombreuses mesures fiables sur un AuNR individuel.

Notre travail est structuré de la manière suivante. Pour être en mesure de comprendre les effets photo-induits de l'AuNR, il est nécessaire de calculer au préalable sa réponse optique stationnaire. C'est ce que nous nous attachons à faire dans le premier chapitre. Nous rappelons pour cela dans un premier temps les propriétés électroniques et optiques de l'or dans sa phase massive. Puis nous traitons le cas des nanoparticules d'or en développant la théorie de la résonance de plasmon de surface qui est le fondement de tout notre travail. Le cas simple de la sphère puis celui, plus

complexe, du nanobâtonnet, sont présentés successivement. Enfin, la dernière partie est consacrée au calcul numérique de la réponse optique de l'AuNR à grand rapport d'aspect dans l'eau.

Dans le deuxième chapitre, nous calculons la dynamique des échanges d'énergie induits par l'absorption d'une impulsion ultrabrève intense. Pour ce faire, nous considérons plusieurs échelles de temps. La première partie est dédiée à la réponse photo-thermique aux temps longs (≥ 10 ps); la deuxième, aux temps courts (≤ 2 ps). Cette dernière section est séparée en deux approches distinctes : un modèle « thermal » (gaz d'électrons thermalisé) et une approche plus générale (gaz d'électrons dans un état excité quelconque). Dans la dernière partie, consacrée aux résultats aux temps courts, nous présentons notamment l'excitation du gaz électronique, l'influence de la réponse optique transitoire et l'émission d'électrons du métal vers l'eau selon les deux approches.

Le troisième chapitre s'appuie sur le deuxième. Nous y exposons les résultats numériques de photo-génération de nanoplasma dans l'environnement proche de l'AuNR. En partant des deux approches du chapitre précédent (temps courts), nous construisons un calcul plus complet en ajoutant le modèle de génération de plasma assistée par plasmon. Afin d'y parvenir, nous présentons tout d'abord le principe de production de plasma par laser ultrabref dans un diélectrique. Nous exposons ensuite un modèle usuel dans le cas de l'eau pure. Dans la section suivante, il est transposé au cas du champ proche exalté de l'AuNR. Enfin, nous joignons ce modèle à celui du chapitre précédent pour produire des résultats numériques complets de la réponse ultrarapide de l'AuNR dans l'eau. Les résultats sont comparés à l'état de l'art.

Les études expérimentales sont présentées à partir du chapitre 4 en commençant par la photoluminescence d'AuNR à signature multiphotonique. Nous détaillons le dispositif expérimental de microscopie de durée de vie de fluorescence dans un premier temps. Puis nous caractérisons la photoluminescence d'AuNR individuels dans des films minces d'hydrogel. Nous complétons ce travail par des mesures similaires en suspension aqueuse (mesures d'ensemble). Après avoir confronté les résultats avec l'état de l'art, nous proposons dans la dernière partie un mécanisme physique à partir d'une sélection de modèles existants.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la production de dérivés réactifs de l'oxygène par des AuNR dans l'eau sous excitation laser ultrabrève. Il repose sur le même dispositif expérimental que le chapitre précédent. Nous décrivons dans un premier temps le protocole de préparation des échantillons. Ensuite, nous exposons successivement les résultats de production de ces dérivés par des AuNR en suspension aqueuse, puis individuels dans un film d'hydrogel. Nous discutons dans la dernière partie du (des) processus physique(s) à l'origine de la production de ces dérivés en regard de l'état de l'art dans ce domaine.

Plutôt que de les regrouper dans une partie unique, nous avons choisi de diviser l'analyse critique de la littérature par chapitre. En outre, les chapitres 3 à 5 contiennent un rappel plus détaillé du contexte scientifique et historique propre à leur thème. Certains résultats des chapitres 4 et 5 ont été publiés [51]. Les résultats des chapitres 2 et 3 ont quant à eux fait l'objet d'un manuscrit soumis au journal *Physical Review B* en 2016 (accepté).

Chapitre 1

Réponse optique d'un nanobâtonnet d'or

Sommaire

1.1	Structure électronique de l'or	16
1.1.1	Structure de bandes	16
1.1.2	Electrons de conduction	17
1.2	Fonction diélectrique de l'or	20
1.2.1	Phonons	21
1.2.2	Contribution des transitions interbandes	22
1.2.3	Contribution des transitions intrabandes	24
1.3	Réponse optique de nanoparticules d'or	25
1.3.1	Résonance de plasmon de surface d'une nanosphère d'or	25
1.3.2	RPS d'un nanobâtonnet d'or	29
1.3.3	Réponse optique de nanobâtonnets d'or en suspension aqueuse	32
1.4	Calcul de la RPS d'un AuNR à grand rapport d'aspect dans l'eau	34
1.4.1	Aperçu des méthodes numériques existantes	35
1.4.2	Calcul par l'approximation dipolaire discrète (DDA)	36
1.4.3	Calcul par la méthode des éléments frontières (BEM)	42

Introduction

La connaissance des caractéristiques électroniques de l'or et des propriétés d'interaction avec le rayonnement électromagnétique qui en découlent est cruciale pour l'ensemble de ce travail de thèse. Elles ont été étudiées précisément à partir des années 1950 pour aboutir à une bonne analyse des propriétés optiques linéaires de l'or vers 1980 [52–57]. Aujourd'hui, ce savoir allié à la puissance de calcul des ordinateurs permet de prédire de plus en plus précisément la réponse optique de structures d'or de diverses tailles, de diverses formes, soumises à diverses formes d'excitation. C'est ce que nous présentons dans ce chapitre en étudiant le cas précis du nanobâtonnet d'or. Nous exposons dans les deux premières parties les propriétés électroniques, puis optiques, propres à tout cristal d'or dans sa phase massive. Ensuite, nous étudions l'effet sur ces propriétés du

confinement des électrons à l'échelle nanométrique. Pour cela, nous traitons le cas simple de la nanosphère avant de nous intéresser aux nanobâtonnets. Dans la dernière partie, nous présentons les méthodes et les résultats de calcul numérique des propriétés optiques de la nanostructure qui nous intéresse, à savoir le nanobâtonnet à grand rapport d'aspect. Ce chapitre partage tous ses fondements théoriques avec deux thèses de doctorat déjà effectuées sous la direction de Bruno Palpant [3, 58]. Il est donc raisonnable qu'il s'en inspire en grande partie.

1.1 Structure électronique de l'or

1.1.1 Structure de bandes

L'or (Au)¹, au même titre que l'argent et le cuivre, fait partie de la famille des métaux dits « nobles ». Ces trois éléments chimiques, lorsqu'ils sont sous forme atomique, ont en effet la particularité d'avoir pour orbitales les moins liées une orbitale *d* totalement remplie (10 électrons) et une orbitale *s* à moitié remplie (1 électron). A l'état solide cristallisé, dans les conditions normales de température et de pression, ils présentent une structure de bandes issue de ces propriétés atomiques. Celle de l'or, calculée par Christensen & Seraphin [52], est représentée en Fig. 1.1.

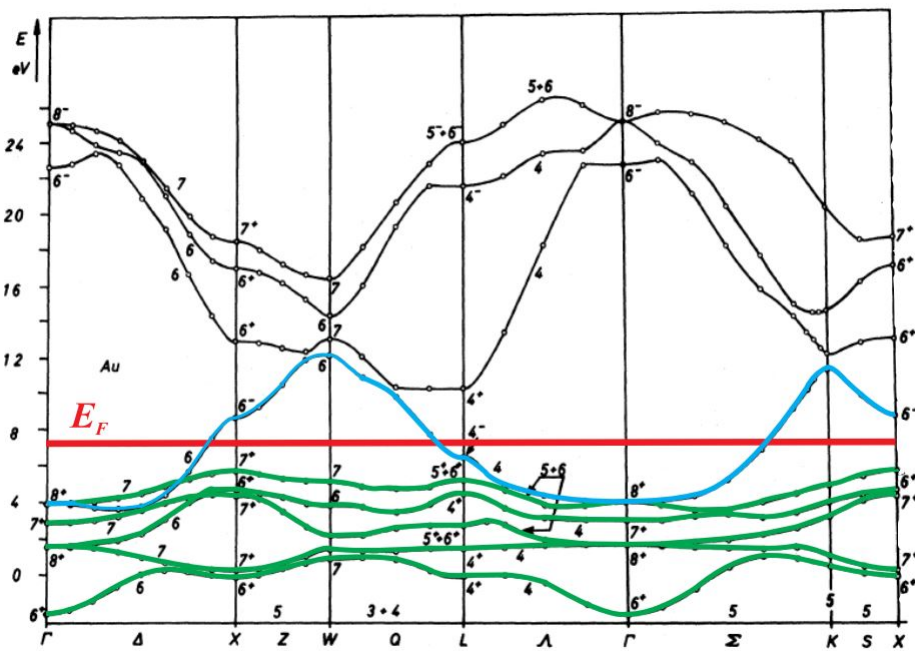


Fig. 1.1 – Structure de bandes de l'or d'après Christensen & Seraphin [52]. E_F est le niveau de Fermi de l'or (en rouge). Vert : bandes *d*. Bleu : bande *sp*.

Elle contient tout d'abord des bandes de basse énergie complètement remplies (non représentées), correspondant aux orbitales atomiques de plus basses énergies. Dans une gamme d'énergie plus élevée apparaissent des bandes principalement issues d'orbitales *d*, appelées bandes « *d* » ou bandes de valence. Enfin, dans une gamme d'énergie légèrement supérieure se trouve une bande à moitié remplie issue de l'hybridation d'orbitales *s* et *p*, la bande « *s* » ou « *sp* », correspondant à la

1. Toutes les abréviations et notations sont regroupées à la fin de l'ouvrage.

bande de conduction du métal. Nous nous intéressons uniquement aux propriétés optiques de l'or dans le domaine spectral s'étendant du visible au proche infrarouge (correspondant à des énergies de photon de 1 à 3 eV). Ces énergies de photon sont trop faibles pour induire des transitions électroniques depuis les bandes situées en-dessous des bandes d . Nous ne considérons donc que les bandes de valence et de conduction dans cette étude. Par définition, on appelle niveau de Fermi, ou énergie de Fermi, notée E_F , le potentiel chimique à température nulle. Pour un métal, c'est aussi l'énergie du niveau électronique de plus haute énergie occupé à température nulle ($E_F = 5,53$ eV pour l'or²).

1.1.2 Electrons de conduction

Les électrons dans la bande de conduction sont simplement appelés électrons de conduction. On se place dans l'espace réciproque, c'est-à-dire l'espace des vecteurs d'onde \mathbf{k} accessibles aux électrons de conduction. Par définition, la zone de Brillouin de l'or est la maille élémentaire du réseau réciproque. Le réseau cristallin de l'or étant cubique à faces centrées, elle prend la forme représentée en Fig. 1.2 (a).

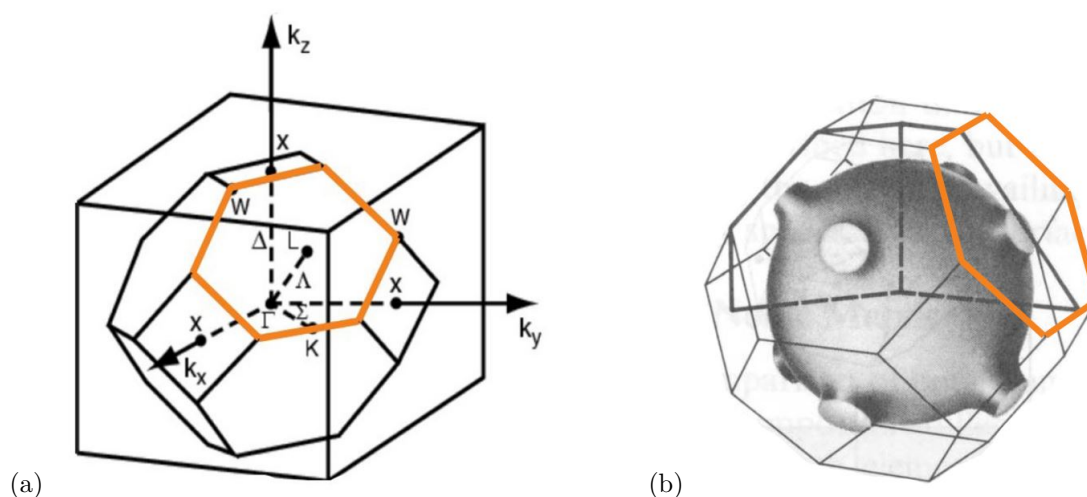


Fig. 1.2 – (a) Zone de Brillouin de l'or. Le point Γ est le centre de la zone. (b) Surface de Fermi de l'or (gris foncé) dans sa zone de Brillouin calculée par Ashcroft & Mermin [59]. Le point L est le centre de l'hexagone orangé [59].

A l'intérieur de cette zone, la surface de Fermi est par définition la surface qui sépare les niveaux électroniques occupés des niveaux électroniques vides. Cette surface est une sphère sauf dans la région du point L de la zone de Brillouin à cause du potentiel ionique (Fig. 1.2 (b)). Les électrons de conduction peuvent donc être considérés comme quasi-libres, ce qui confère aux métaux nobles de hautes conductivités thermiques et électriques bien connues. La relation de dispersion des électrons suit presque partout la forme parabolique suivante [59] :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}, \quad (1.1)$$

2. La Fig. 1.1 utilise une autre convention pour l'origine des énergies que nous n'utiliserons pas.

où $E(\mathbf{k})$ est l'énergie d'un électron de conduction de vecteur d'onde \mathbf{k} , \hbar la constante réduite de Planck et m^* la masse effective de l'électron. Dans l'or, celle-ci est approximativement égale à la masse réelle m de l'électron [54]. L'emploi de la masse effective permet également d'écrire la densité d'états électroniques $\rho(E)$ dans la bande de conduction. Cette densité d'états dite « théorique » est équivalente à celle d'un gaz d'électrons libres de masse m^* [59] :

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (1.2)$$

Le nombre d'électrons par unité de volume dans l'intervalle d'énergie $[E, E + dE]$ s'écrit alors $dN(E) = \rho(E)f(E)dE$ où $f(E)$ est la probabilité d'occupation (ou taux d'occupation) de l'état d'énergie E . La fonction f est appelée fonction de distribution électronique. Dans les cas où l'on peut définir une température électronique T_e (nous verrons au chapitre 2 que ce n'est pas toujours possible), la distribution électronique obéit à la statistique de Fermi-Dirac appliquée aux électrons [59] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu(T_e)}{k_B T_e}\right)}, \quad (1.3)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et $\mu(T_e)$ le potentiel chimique que nous allons maintenant évaluer.

Soit T_F la température de Fermi de l'or définie par $T_F = \frac{E_F}{k_B} = 6,4 \times 10^4$ K [58]. On suppose dans un premier temps que $T_e \ll T_F$ (soit $k_B T_e \ll E_F$). L'écart entre l'énergie maximale des bandes d et le niveau de Fermi est telle (≈ 2 eV) que l'on peut considérer que la probabilité d'occupation des niveaux d est égale à 1. Le potentiel chimique ainsi que les propriétés thermodynamiques résultantes peuvent donc être calculées à partir des électrons de conduction uniquement. On utilise donc la densité d'états « théorique » $\rho(E)$ et le développement de Sommerfeld pour obtenir $\mu(T_e) = E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi T_e}{2 T_F} \right)^2 \right]$ [59]. De cette expression découle la dépendance en température de plusieurs propriétés thermodynamiques du gaz d'électrons. Parmi elles, on s'intéresse particulièrement à la capacité thermique électronique qui s'écrit alors comme une fonction linéaire de la température [59] :

$$C_e(T_e) = \frac{\pi^2}{2} \frac{T_e}{T_F} n_c k_B = \gamma T_e, \quad (1.4)$$

où $n_c = 5,9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ est la densité d'électrons de conduction [58]. On obtient par conséquent $\gamma = 66 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$. D'autre part, comme $T_e \ll T_F$, on a $\mu(T_e) \approx E_F$ et on peut remplacer $\mu(T_e)$ par E_F dans l'expression (1.3).

Supposons maintenant que $k_B T_e \sim 1$ eV. Les expériences de Wang *et al.* [60] et Riffe *et al.* [61] ont montré que l'expression de $C_e(T_e)$ ci-dessus n'est alors plus valable. En effet, dans ce cas, $f(E)$ est nettement inférieur à 1 pour des niveaux d'énergies E correspondant aux bandes d (Fig. 1.3, pointillés) [44]. Le calcul de $\mu(T_e)$ et des propriétés résultantes doit donc tenir compte de la présence des électrons d . Lin *et al.* [44] ont calculé la densité d'états $\rho_{tot}(E)$ de l'or selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en incluant les électrons d (Fig. 1.3). Ils ont ensuite obtenu $\mu(T_e)$ à haute température électronique par conservation du nombre total d'électrons par unité de

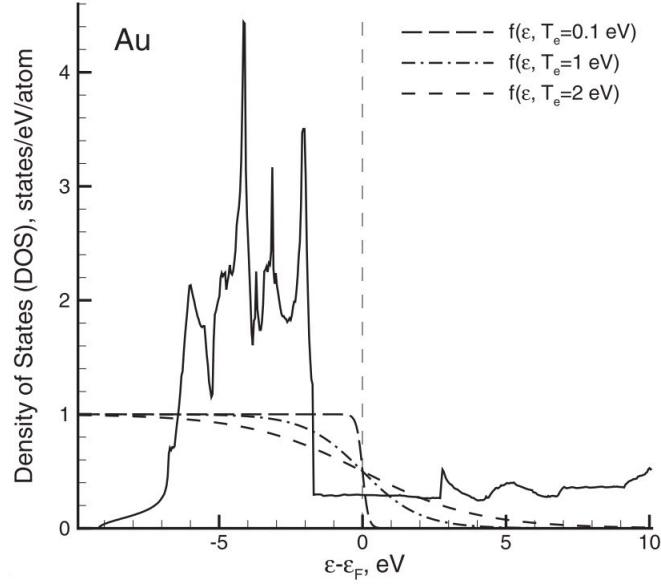


Fig. 1.3 – Trait plein : densité d'états électroniques de l'or ρ_{tot} incluant les électrons des bandes d en fonction de l'énergie électronique (origine prise en E_F). Pointillés : distribution électronique f selon la statistique de Fermi-Dirac pour diverses valeurs de T_e (1 eV correspond à 11000 K environ). Reproduit d'après Lin *et al.* [44].

volume, noté n_e (règle de somme) :

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E, \mu(T_e), T_e) \rho_{tot}(E) dE . \quad (1.5)$$

Le résultat est reproduit en Fig. 1.4. Les valeurs élevées de $\rho_{tot}(E)$ dans les bandes d entraînent une forte croissance de $\mu(T_e)$ avec T_e alors que le développement de Sommerfeld aurait prédit le contraire. Les valeurs de $C_e(T_e)$ se déduisent en appliquant la définition de la capacité thermique à chaque niveau d'énergie, puis en intégrant sur tous les niveaux d'énergie pondérés de la densité d'états $\rho_{tot}(E)$ [44] :

$$C_e(T_e) = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T_e} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(E, \mu(T_e), T_e)}{\partial T_e} \rho_{tot}(E) E dE . \quad (1.6)$$

Les résultats sont reproduits en Fig. 1.5. La relation linéaire $C_e(T_e) = \gamma T_e$ est bien valable à basse température et jusqu'à environ 3000 K ($k_B T_e \sim 0,25$ eV). Au-delà, la participation accrue des électrons d à la capacité thermique accentue la croissance de $C_e(T_e)$ avec T_e .

Les températures électroniques élevées ont une influence sur d'autres grandeurs thermodynamiques [44, 60]. Parmi celles-ci, nous nous intéresserons au chapitre 2 à la constante de couplage électron-phonon G lors de l'étude du transfert de chaleur électron-phonon dans le métal.

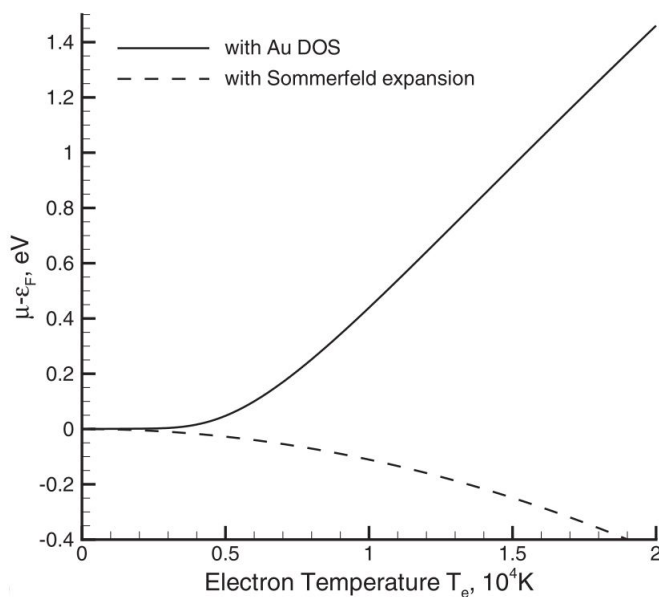


Fig. 1.4 – Différence entre potentiel chimique et niveau de Fermi de l'or en fonction de la température électronique. Trait plein : calcul avec la densité d'états électroniques ρ_{tot} (Fig. 1.3). Pointillés : calcul selon le développement de Sommerfeld. Reproduit d'après Lin *et al.* [44]

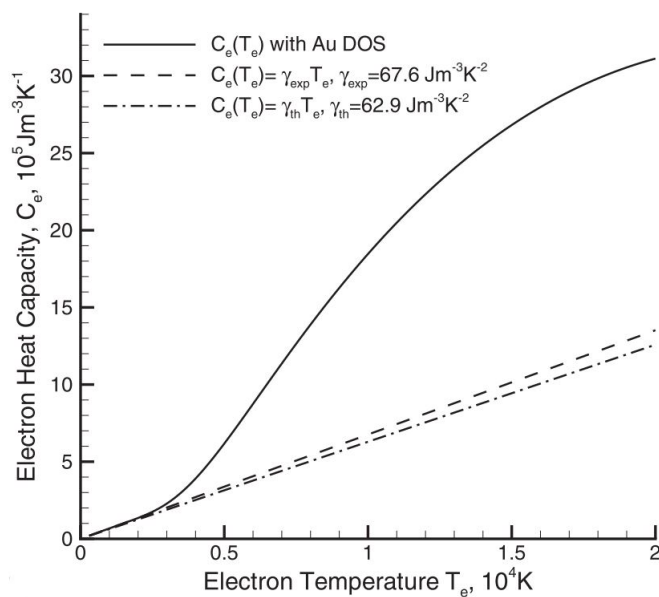


Fig. 1.5 – Capacité thermique électronique de l'or en fonction de la température électronique. Trait plein : calcul avec la densité d'états électroniques ρ_{tot} (Fig. 1.3). Pointillés : calculs selon le développement de Sommerfeld avec deux valeurs différentes de γ . Reproduit d'après Lin *et al.* [44]

1.2 Fonction diélectrique de l'or

La réponse optique d'un matériau est caractérisée par sa fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ où χ est la susceptibilité diélectrique du matériau. Par définition,

dans un milieu linéaire et isotrope, ε relie le déplacement électrique \mathbf{D} dans le métal au champ électrique exciteur \mathbf{E} selon [58] :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} , \quad (1.7)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et \mathbf{P} la polarisation dans le métal. La fonction diélectrique est le carré de l'indice optique complexe du métal : $\varepsilon = \tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2$ où n est l'indice de réfraction et κ le coefficient d'extinction du métal. Traditionnellement, on utilise comme valeurs de $\varepsilon(\omega)$ pour l'or à température ambiante, soit les données expérimentales de Johnson & Christy [54], soit la compilation de données de Palik [55]. Le présent travail nécessite néanmoins de connaître le détail des processus à l'origine de $\varepsilon(\omega)$ ainsi que leur dépendance envers f et la température du réseau. C'est ce que nous étudions dans cette section. Plus précisément, nous nous intéressons à la réponse de l'or à une onde lumineuse dans le domaine visible ou proche infrarouge (énergies de photon comprises entre 1 et 3 eV environ). Dans cette gamme, un photon peut exciter des transitions électroniques de deux natures :

- des transitions dites « interbandes » entre les bandes d et la bande de conduction.
- des transitions dites « intrabandes » au sein même de la bande de conduction.

La fonction diélectrique est donc la somme d'une contribution interbande ε^{ib} et d'une contribution intrabande χ^D , toutes deux complexes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) + \chi^D(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) + i\varepsilon_2^{ib}(\omega) + \chi^D(\omega) , \quad (1.8)$$

l'unité étant intégrée à ε_1^{ib} par convention. Pour expliciter les différents termes de cette expression, il est nécessaire d'introduire la notion de phonon.

1.2.1 Phonons

L'interaction des ondes lumineuses avec l'or fait intervenir, outre les propriétés électroniques du métal, les propriétés de vibration de son réseau ionique. Un cristal d'or massif peut vibrer selon des modes propres de vibration dits « acoustiques ». Sa maille élémentaire ne comprenant qu'un seul atome, les modes « optiques » sont exclus [62]. Un mode propre de vibration de vecteur d'onde \mathbf{q} ne peut échanger de l'énergie que par nombre entier de quanta d'énergie $E_{ph}(\mathbf{q}) = \hbar\omega_{ph}(\mathbf{q})$. Les quasiparticules de vibration associées à ces quanta, appelées « phonons », ont donc une pulsation $\omega_{ph}(\mathbf{q})$ et une énergie $E_{ph}(\mathbf{q})$. Selon le modèle de Debye, leur relation de dispersion s'écrit $E_{ph}(\mathbf{q}) = \hbar c_s q$, où c_s est la vitesse du son dans le métal et $q = \|\mathbf{q}\|$ [59]. La longueur d'onde des modes de vibration étant limitée par la distance interatomique a , il existe un vecteur d'onde maximal pour les phonons, appelé vecteur d'onde de Debye et noté q_D , tel que $q_D = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{2\pi}{a}$. On y associe la pulsation de Debye ω_D telle que $\omega_D = c_s q_D$ [59].

Les phonons interviennent dans de nombreuses propriétés physiques du réseau métallique, comme la capacité à propager le son, à conduire et à stocker la chaleur. Ce dernier point est également prévu par le modèle de Debye, qui permet de définir une température T_D , appelée température de Debye, au-dessus de laquelle tous les modes de vibration peuvent être excités thermiquement. Dans le régime où la température du réseau T_l est supérieure à T_D , la capacité

thermique du réseau C_l prend donc une valeur constante décrite par la loi de Dulong & Petit [59] :

$$C_l = 3 n k_B , \quad (1.9)$$

où n est la densité d'atomes par unité de volume. L'or étant un métal monovalent, $n = n_c$. Sa température de Debye est de 170 K [59]. Nous considérerons donc dans toute la suite que $T_l > T_D$, ce qui entraîne $C_l = 2,49 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ [63]. Enfin, les phonons sont des bosons et obéissent à ce titre à la statistique de Bose-Einstein.

1.2.2 Contribution des transitions interbandes

Le calcul de cette contribution nécessite une approche quantique. Les transitions interbandes qui nous intéressent s'effectuent entre les bandes d et sp . Pour exciter une transition interbande, un photon doit porter une énergie supérieure au seuil interbande E_{ib} . Il s'agit par définition de la différence d'énergie minimale entre le haut des bandes d et le premier niveau électronique vide pour une transition directe (i. e. une transition verticale dans la structure de bandes). Ce gap est minimal près du point X de la zone de Brillouin (Fig. 1.1) où il prend la valeur 1,8 eV [57]. Cependant, les transitions autour du point L (seuil de 2,4 eV) ont une plus grande force d'oscillateur dès que $\hbar\omega$ dépasse cette dernière valeur. De plus, il a été démontré [58, 64] que les transitions autour du point L constituent la principale contribution à la réponse optique transitoire ultrarapide de l'or – phénomène qui nous intéresse particulièrement dans la suite (voir chapitre 2). Cette forte influence s'exerce également sur la partie réelle de la susceptibilité pour des photons d'énergie inférieure à 2,4 eV en raison du principe de causalité (traduit par les relations de Kramers-Kronig, voir ci-dessous). On ne modélise donc que les transitions interbandes autour du point L et l'on pose $E_{ib} = 2,4 \text{ eV}$.

On reproduit la modélisation de Guillet [58]. Dans un premier temps, on modélise la structure de bandes autour du point L d'après le modèle de Rosei [56, 58]. On suppose des bandes paraboliques dans chaque direction et on se place dans l'approximation de la masse effective. On définit $m_{sp\perp}$, $m_{d\perp}$ et $m_{d\parallel}$ les masses effectives positives dans les bandes sp et d , le symbole \parallel se rapportant à la direction $L\Gamma$ et le symbole \perp à la direction LW . On a alors [56, 58] :

$$m_{sp\perp} = 0,214 , \quad (1.10)$$

$$m_{sp\parallel} = 0,271 , \quad (1.11)$$

$$m_{d\perp} = 0,866 , \quad (1.12)$$

$$m_{d\parallel} = 0,871 . \quad (1.13)$$

On définit $\hbar\omega_0 = 1,55 \text{ eV}$ et $\hbar\omega_f = 0,71 \text{ eV}$, les énergies de gap au point L entre les deux bandes et entre la bande sp et le niveau de Fermi, respectivement. Le schéma du modèle est présenté en Fig. 1.6.

La densité d'états jointe (JDOS) pour les transitions d - sp s'écrit alors [58] :

$$J_{d-sp}(\hbar\omega) = \int_0^{E_{sup}} D_{d-sp}(E, \hbar\omega) [1 - f(E)] dE , \quad (1.14)$$

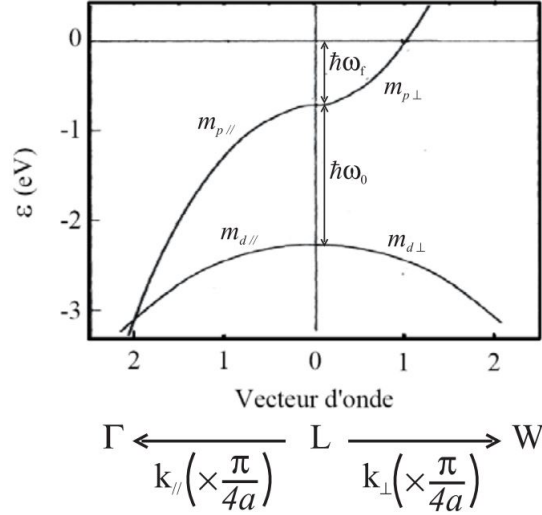


Fig. 1.6 – Modèle de Rosei (bandes paraboliques) de la structure de bandes autour du point L de la zone de Brillouin de l'or (voir Fig. 1.1 et 1.2). L'origine est prise égale au niveau de Fermi E_F . Les valeurs des 4 masses effectives sont données dans le texte. Reproduit d'après Guillet [58].

avec

$$E_{sup} = -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\parallel}}{m_{d\parallel} - m_{sp\parallel}}(\hbar\omega - \hbar\omega_0) \quad \text{si } \hbar\omega \leq \hbar\omega_0, \quad (1.15)$$

$$= -\hbar\omega_f + \frac{m_{d\perp}}{m_{d\perp} + m_{sp\perp}}(\hbar\omega - \hbar\omega_0) \quad \text{si } \hbar\omega \geq \hbar\omega_0, \quad (1.16)$$

et $D_{d-sp}(E, \hbar\omega)$ la distribution en énergie de la densité d'états (EDJDOS) définie par :

$$D_{d-sp}(E, \hbar\omega) = \frac{F_{d-sp}}{16\pi^2\hbar^2} \left[\frac{\hbar}{m_{sp\perp}}(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_f - E) - \frac{\hbar}{m_{d\perp}}(E + \hbar\omega_f) \right]^{-1/2}, \quad (1.17)$$

où F_{d-sp} est un facteur géométrique donné par :

$$F_{d-sp} = \sqrt{\frac{m_{d\perp} m_{d\parallel} m_{sp\perp} m_{sp\parallel}}{m_{d\perp} m_{sp\parallel} + m_{d\parallel} m_{sp\perp}}}. \quad (1.18)$$

On utilise ensuite la théorie de Lindhard de la fonction diélectrique en supposant uniquement des transitions verticales autour du point L (l'impulsion des photons étant négligeable devant celle des électrons). Alors, ε_2^{ib} est relié à la JDOS selon [58] :

$$\varepsilon_2^{ib}(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} |M^{d-sp}|^2 J_{d-sp}(\hbar\omega), \quad (1.19)$$

où M^{d-sp} est l'élément de matrice des transitions $d-sp$ autour du point L . Le produit de $|M^{d-sp}|^2$ par le coefficient de proportionnalité est obtenu par correspondance avec les valeurs calculées par

Guerrisi *et al.* [57] A partir de ε_2^{ib} , on obtient ε_1^{ib} en utilisant les relations de Kramers-Kronig [65] :

$$\varepsilon_1^{ib}(\hbar\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2^{ib}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \varepsilon_c, \quad (1.20)$$

où P est la valeur principale de Cauchy et ε_c une constante. En pratique, nous calculons ε_1^{ib} en utilisant la transformée de Hilbert selon la méthode de Castro & Nabet [65]. Pour cela, nous prolongeons ε_2^{ib} en une fonction impaire. ε_1^{ib} est alors l'opposé de la transformée de Hilbert de ε_2^{ib} à la constante ε_c près. Nous obtenons la constante $\varepsilon_c = 6,15$ par correspondance avec les données expérimentales compilées par Palik [55].

1.2.3 Contribution des transitions intrabandes

Les propriétés des électrons quasi-libres de la bande de conduction sont décrites par le modèle classique développé par Drude. Il suppose des électrons de conduction indépendants, de masse effective m^* , de charge $-e$ et soumis à la force $-e\mathbf{E}(t)$ due au champ électrique appliqué. L'application de ce modèle étant connue [58], nous nous contentons d'en rappeler ici les résultats concernant la fonction diélectrique. La contribution intrabande à la susceptibilité s'écrit :

$$\chi^D(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}, \quad (1.21)$$

où $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m^* \varepsilon_0}}$ est la pulsation de plasmon de volume de l'or et Γ est le taux de diffusion, constante d'atténuation phénoménologique qui rend compte de tous les processus de diffusion subis par les électrons. La détermination de cette constante est centrale pour établir les variations de $\chi^D(\omega)$ avec f et T_i . Γ est égal à la somme des taux de diffusion correspondant aux processus de collisions subis par les électrons, pour peu qu'ils soient indépendants (règle de Matthiessen). Pour les tailles de cristaux et les températures étudiées ici, il s'écrit [58] :

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph}, \quad (1.22)$$

où Γ_{e-e} est le taux de diffusion par d'autres électrons et Γ_{e-ph} le taux de diffusion par des phonons. Le premier a été calculé par Gurzhi dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi dans le cas où une température électronique T_e peut être définie [66] :

$$\Gamma_{e-e}(\hbar\omega, T_e) = \frac{(k_B T_e)^2}{\hbar^2 \omega_p} \left[1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right]. \quad (1.23)$$

Dans l'hypothèse des électrons quasi-libres (relation de dispersion parabolique), en supposant que les énergies de phonon impliquées sont négligeables devant celles des photons dans le domaine optique, Tsai *et al.* [67] ont calculé Γ_{e-ph} en utilisant la règle d'or de Fermi au second ordre. Il

s'écrit [58] :

$$\Gamma_{e-ph}(\hbar\omega) = \frac{G_{ph}}{\hbar\omega} \int_0^\infty \sqrt{E} \sqrt{E + \hbar\omega} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE, \quad (1.24)$$

où G_{ph} est un paramètre de couplage électron-phonon à ne pas confondre avec la constante de couplage qui sera définie au chapitre 2. $T_l > T_D$ implique $G_{ph} \propto T_l$, ce qui entraîne [67] :

$$\Gamma_{e-ph}(\hbar\omega) \propto \frac{T_l}{\hbar\omega} \int_0^\infty \sqrt{E} \sqrt{E + \hbar\omega} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE. \quad (1.25)$$

A température ambiante, $\Gamma_{e-e} \ll \Gamma_{e-ph}$ [58]. La constante de proportionnalité dans l'expression (1.25) est donc évaluée par ajustement sur les valeurs expérimentales à température ambiante pour des énergies de photon inférieures au seuil interbande (voir paragraphe 1.2.2). En revanche, les valeurs de T_e étudiées dans la suite pourront atteindre plusieurs milliers de kelvins. Γ_{e-e} ne peut alors plus être négligé dans le calcul de Γ . Par exemple, si $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac à $T_e = 5000$ K, alors $\hbar\Gamma_{e-e}(1 \text{ eV}, T_e) = 23 \text{ meV}$ et $\hbar\Gamma_{e-ph}(1 \text{ eV}, T_e) = 77 \text{ meV}$.

Les résultats de calcul des contributions interbande (point L) et intrabande à température ambiante sont représentés en Fig. 1.7. Nous obtenons un accord très satisfaisant avec les données tabulées par Palik [55] pour des énergies de photon inférieures à 1,8 eV. C'est à cette gamme d'énergie que nous nous intéresserons le plus dans la suite. Au-delà, la partie réelle présente toujours un bon accord tandis que la partie imaginaire présente un écart. On observe en particulier dans les données expérimentales une croissance de $\varepsilon_2(\omega)$ dès $\hbar\omega = 1,8 \text{ eV}$. Cela traduit l'apparition de transitions interbandes autour du point X de la zone de Brillouin (Fig. 1.1). Nous n'avons pas modélisé ces transitions, ce qui explique l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales publiées. Cet écart ne posera pas de problème dans nos simulations car nous calculerons non pas ε_2 mais les *variations* transitoires de ε_2 par rapport aux valeurs expérimentales à température ambiante (cf. §2.2.7).

1.3 Réponse optique de nanoparticules d'or

Le confinement de l'or à des échelles sub-longueur d'onde donne lieu à l'apparition de nouvelles propriétés optiques dues au phénomène de résonance de plasmon de surface (RPS) *localisé*. Des plasmons de surface peuvent également apparaître à l'interface entre un métal et un diélectrique (plasmon *propagatif* ou plasmon-polariton de surface) à des échelles éventuellement plus grandes. Ces derniers ne font pas partie de notre étude. Nous commençons par nous intéresser à la sphère avant d'étudier le cas plus complexe du nanobâtonnet d'or.

1.3.1 Résonance de plasmon de surface d'une nanosphère d'or

On considère dans un premier temps le système simple constitué d'une nanosphère d'or de rayon $R = 10 \text{ nm}$ placée dans un milieu diélectrique homogène et isotrope de fonction diélectrique ε_m constante. Le système est soumis à une onde électromagnétique plane monochromatique de pulsation ω et de longueur d'onde λ dans le domaine optique ou proche infrarouge. L'onde est

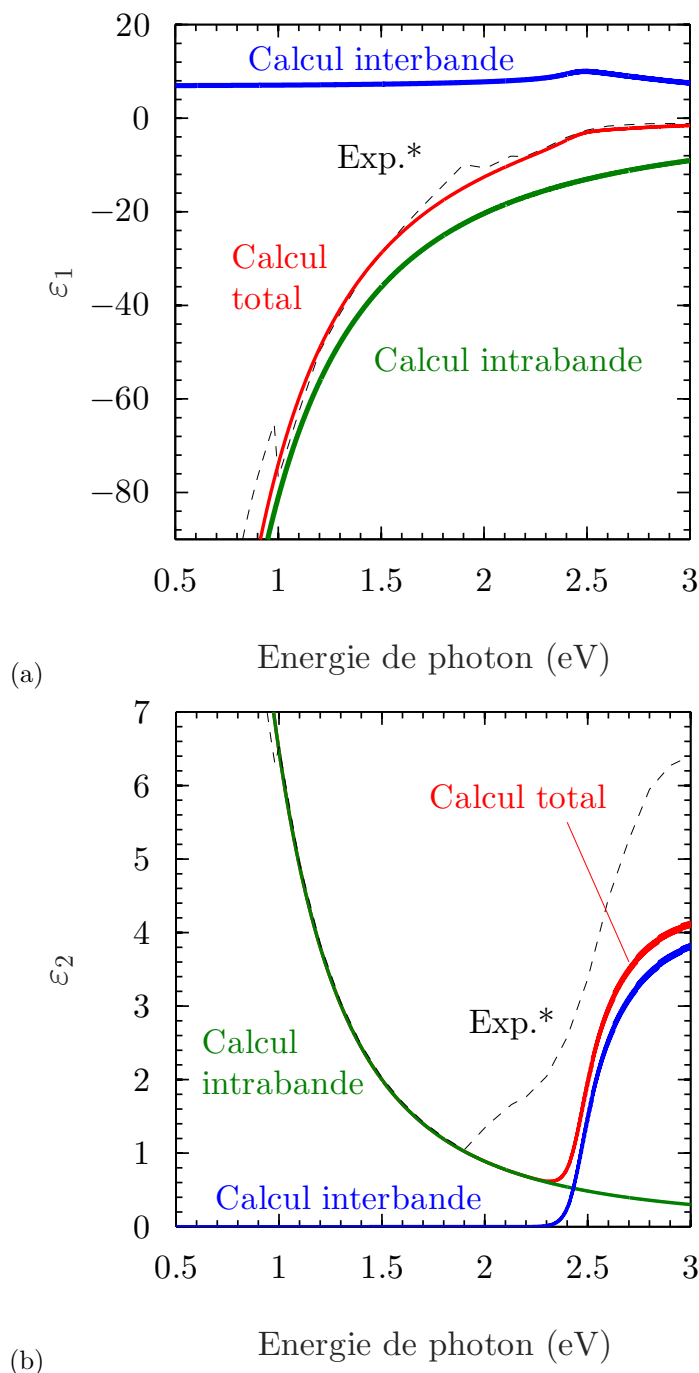


Fig. 1.7 – Fonction diélectrique de l'or calculée à $T_e = T_l = 293$ K et comparaison avec des données expérimentales extraites de la littérature [55]. (a) Partie réelle. (b) Partie imaginaire. *Reproduit d'après Palik [55].

polarisée linéairement. Dans ces conditions, $R \ll \lambda$ donc le champ électrique $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ associé à l'onde incidente peut être considéré comme homogène dans la nanoparticule à tout instant t . On peut donc calculer la réponse optique du système par une approche d'électrostatique classique. L'analyse se fonde sur les travaux pionniers de Mie [6] et sur les nombreux développements qui ont suivi [24]. Nous nous contentons d'en présenter ici les résultats à l'ordre dipolaire électrique utiles à notre étude.

L'onde incidente induit une oscillation collective des électrons de conduction dans le métal par rapport au réseau (Fig. 1.8 (a)), appelée *plasmon*.³ Il en résulte une polarisation $\mathbf{P}e^{-i\omega t}$ oscillante de la nanoparticule (qui se comporte donc comme un dipôle électrique oscillant). La polarisation est à l'origine d'un champ *dépolarisant* qui agit comme une force de rappel. Ainsi, le système est un oscillateur forcé et présente une pulsation de résonance ω_{RPS} . Cet oscillateur forcé est également amorti puisque de l'énergie est dissipée, principalement par diffusions *e-e* et *e-ph*, ce qui est traduit par le paramètre Γ (voir paragraphe 1.2.3). La résonance en polarisation est donc également une résonance en absorption, et le spectre d'absorption de la nanosphère d'or présente un maximum dans le domaine visible (Fig. 1.8 (b)). Pour les nanosphères de rayon $2 \text{ nm} \leq R \leq 30 \text{ nm}$, cette résonance se situe dans le vert. La RPS est donc responsable de la couleur rosée des suspensions de nanosphères d'or [10].

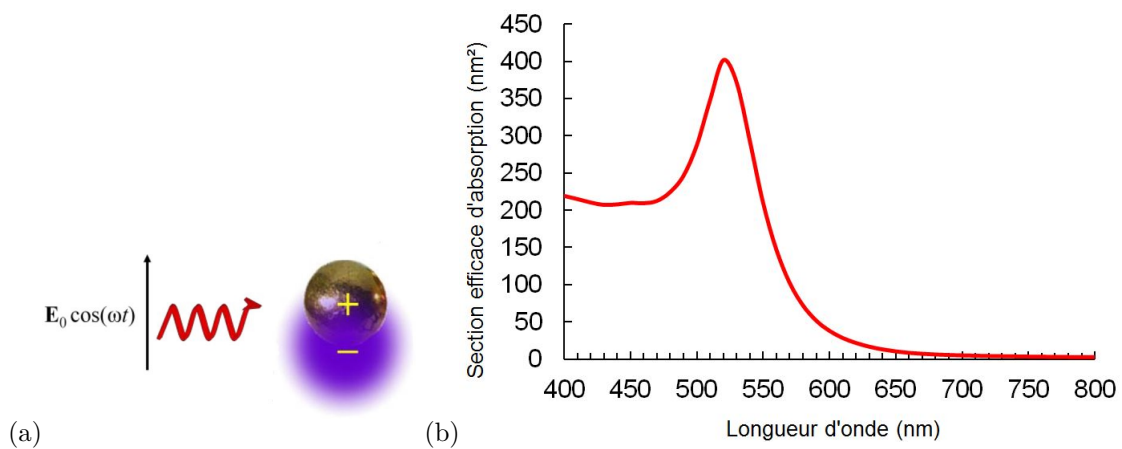


Fig. 1.8 – (a) Principe de l'excitation d'un plasmon de surface localisé dans une nanosphère d'or. L'oscillation collective d'électrons de conduction induit une oscillation du barycentre des charges négatives (–) par rapport au barycentre des charges positives (+). Reproduit d'après la référence [68]. (b) Section efficace d'absorption d'une nanosphère d'or de rayon 10 nm dans l'eau. Le maximum d'absorption (RPS) est atteint pour $\lambda_{RPS} \approx 520 \text{ nm}$ ($\hbar\omega_{RPS} \approx 2,4 \text{ eV}$).

Plus précisément, on définit la polarisabilité dynamique α de la nanosphère par [68] :

$$\mathbf{m}(\omega) = \alpha(\omega) \mathbf{E}_0, \quad (1.26)$$

où $\mathbf{m}(\omega)$ est le moment dipolaire de la sphère à la pulsation ω et $\varepsilon_m(\omega)$ la fonction diélectrique du milieu environnant. On a alors [68] :

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega) \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)}, \quad (1.27)$$

3. Le plasmon peut être traité d'un point de vue quantique comme une quasi-particule. Ce n'est pas indispensable pour l'étude des réponses optique et photo-thermique. Nous utiliserons cette approche uniquement dans le cadre des modèles explicatifs de la photoluminescence de l'or (chapitre 4).

Le champ total \mathbf{E}_{tot} à l'intérieur du métal est le résultat de la somme du champ incident et du champ dépolarisant [68] :

$$\mathbf{E}_{tot} = \frac{3 \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2 \varepsilon_m(\omega)} \mathbf{E}_0 . \quad (1.28)$$

En notant $E_{tot} = \|\mathbf{E}_{tot}\|$, la puissance volumique absorbée dans la nanosphère est donnée par [68] :

$$\langle P_{vol} \rangle = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon_2(\omega) E_{tot}^2 . \quad (1.29)$$

Enfin, par définition, la section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\omega)$ de la nanosphère est égale au rapport de la puissance absorbée au flux reçu [68] :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{\langle P_{vol} \rangle V}{I_0} , \quad (1.30)$$

où V est le volume de la nanosphère et $I_0 = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m(\omega)} E_0^2$ l'intensité de l'onde incidente, c étant la vitesse de la lumière et $E_0 = \|\mathbf{E}_0\|$. On obtient donc une expression analytique de $\sigma_{abs}(\omega)$ qui s'exprime aussi en fonction de la polarisabilité dynamique [68] :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{\omega}{c \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m(\omega)}} \text{Im}[\alpha] = \frac{9 \omega V}{c} \frac{\varepsilon_m(\omega)^{3/2} \varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2 \varepsilon_m(\omega)]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} . \quad (1.31)$$

Le résultat est présenté en Fig. 1.8. Il n'y a pas d'expression simple de la pulsation de résonance ω_{RPS} pour l'or à cause du couplage entre transitions interbandes et excitation plasmonique [58].

Cependant, on peut déduire des expressions ci-dessus des observations qui se généralisent à tous les systèmes étudiés dans la suite :

- La puissance absorbée n'est pas directement proportionnelle à ε_2 comme ce pourrait être le cas pour le métal massif. Cela est dû à la présence du plasmon qui intervient via $\mathbf{E}_{tot} \neq \mathbf{E}_0$.
- La position spectrale et l'amplitude de la résonance sont déterminées par une fonction de ε_1 , ε_2 et ε_m . En particulier, la fonction diélectrique du milieu environnant a aussi une forte influence sur ces deux paramètres.
- Comme dans tout oscillateur forcé amorti, la force d'amortissement est liée au facteur de qualité. Dans un métal dont les électrons obéiraient au modèle de Drude avec $\Gamma \ll \omega$, on aurait simplement une largeur à mi-hauteur de la résonance donnée par $\Delta\omega = \Gamma$. Ce n'est pas aussi simple pour l'or car $\varepsilon^{ib}(\omega)$ n'est pas négligeable autour de ω_{RPS} . Ce couplage entre excitation du plasmon et transitions interbandes est complexe. Son principal effet est d'élargir la résonance et d'en diminuer l'amplitude [68]. Malgré cet effet, la dépendance envers Γ est conservée qualitativement, c'est-à-dire que la résonance chute et s'élargit lorsque Γ croît (« plasmon damping » en anglais). Nous étudierons au chapitre 2 ce phénomène particulièrement marqué dans le cas des nanobâtonnets à grand rapport d'aspect.
- On définit le facteur de champ local $F = \frac{|E_{tot}|}{|E_0|}$. A la résonance, on peut avoir $F > 1$. On parle alors d'exaltation du champ local, et F est également appelé facteur d'exaltation. Dans l'exemple de la nanosphère, $F(\omega) = \left| \frac{3 \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2 \varepsilon_m(\omega)} \right|$ à l'intérieur du métal (d'après (1.28)). Cependant, l'exaltation s'étend à l'environnement proche de la nanoparticule. En d'autres

termes, la RPS produit une exaltation du champ proche électrique dans le milieu à proximité de l'interface avec la nanoparticule. L'exaltation est maximale à l'interface (dans la direction de polarisation de l'onde) et décroît en $\frac{1}{r^3}$ avec la distance r au centre de la nanoparticule (Fig. 1.9). Les méthodes de simulation numérique de F seront étudiées au paragraphe 1.4.1.

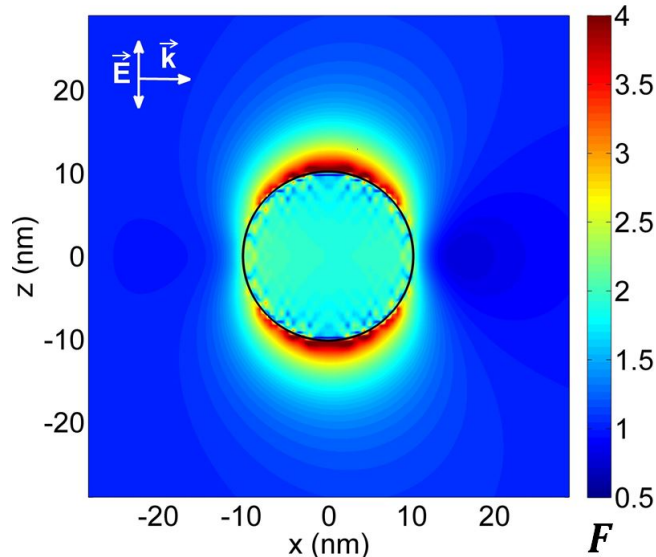


Fig. 1.9 – Facteur d'exaltation F à l'intérieur et à l'extérieur d'une nanosphère d'or de rayon 10 nm dans l'eau excitée à 520 nm. La direction du champ électrique \vec{E} incident et du vecteur d'onde \vec{k} sont indiquées. Calcul DDA (voir paragraphe 1.4.1).

Outre le simple effet multiplicateur du volume V , la taille et la forme des nanoparticules influencent aussi grandement la RPS. A forme constante, les grandes tailles ($R > 30$ nm) font apparaître des effets multipolaires et la diffusion devient une part importante de l'extinction en plus de l'absorption. On observe également un décalage spectral de la résonance [6]. Nous vérifierons au paragraphe 1.4 les poids relatifs de la diffusion et de l'absorption pour les nanoparticules étudiées dans ce travail. Les petites tailles, quant à elles, amènent à modifier la fonction diélectrique du métal suite à une combinaison d'effets (limitation du libre parcours moyen des électrons, phénomène de « spill-out », effet de peau de polarisabilité réduite) [68–71]. Elles ne concernent cependant que des particules de rayon $R \leq 2$ nm (on parle de (nano-)agrégats). Les nanoparticules considérées ici ($R \geq 5$ nm) ne sont donc pas concernées. A volume constant, le changement de forme induit des modifications de l'amplitude et de la position spectrale de la RPS comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants.

1.3.2 RPS d'un nanobâtonnet d'or

Contrairement à la nanosphère, le nanobâtonnet d'or (noté AuNR pour « Au Nanorods » en anglais) est anisotrope (la particule est allongée selon une direction).⁴ Cela induit une levée de dégénérescence de la RPS et l'apparition d'une dépendance vis-à-vis de la polarisation de l'onde incidente [2, 3]. Nous en présentons ici une première description qualitative, que nous préciserons dans les paragraphes qui suivent. Considérons une onde incidente polarisée linéairement (Fig. 1.10). Si l'AuNR est orienté perpendiculairement à la polarisation, alors l'onde excite une oscillation

4. Nous préciserons la géométrie exacte au paragraphe 1.4.2.

d'électrons perpendiculaire au grand axe de la particule. C'est ce que l'on appelle un mode de résonance *transverse*. Au contraire, si l'AuNR est parallèle à la polarisation, les électrons oscillent parallèlement au grand axe (mode *longitudinal*). La pulsation de résonance transverse (ω_{RPS}^T) est proche de celle d'une sphère et indépendante du rapport d'aspect de l'AuNR. En revanche, la pulsation de résonance longitudinale (ω_{RPS}^L) est décalée vers le rouge et l'infrarouge. Ce décalage croît avec le rapport d'aspect de la particule (Fig. 1.11, traits pleins) [5]. Il y a donc une réelle levée de dégénérescence de la RPS. Après moyenne sur toutes les orientations possibles de l'AuNR par rapport à la direction de polarisation, le spectre d'extinction présente donc deux bandes de résonance (Fig. 1.10).

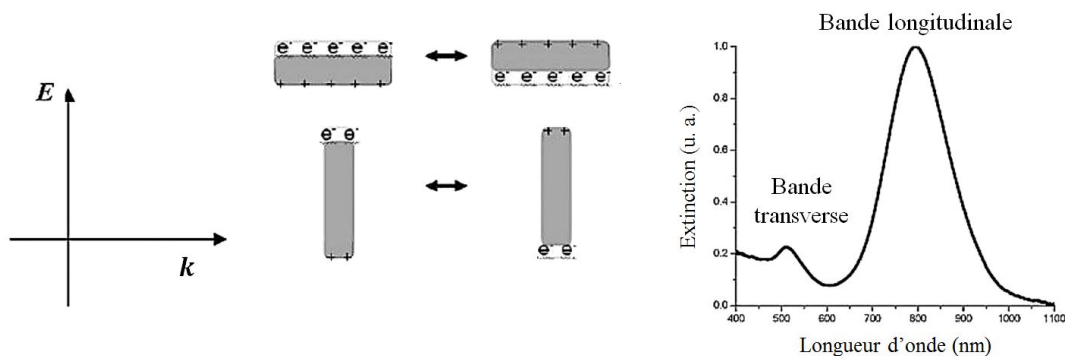


Fig. 1.10 – Principe de l'interaction d'une onde lumineuse polarisée linéairement avec un AuNR. E : direction de polarisation du champ électrique. k : vecteur d'onde. e^- : électron. Adapté d'après Huang *et al.* [2].

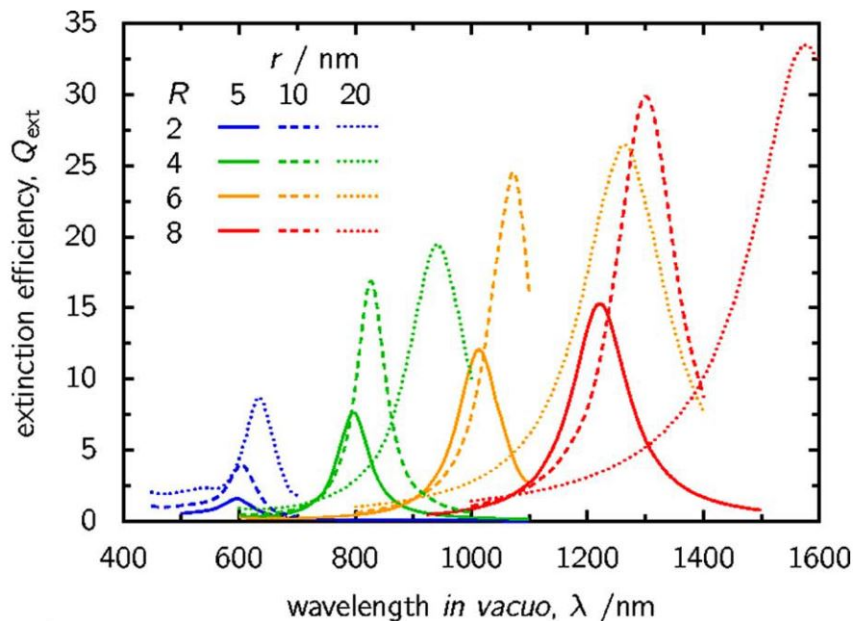


Fig. 1.11 – Bandes de résonance longitudinale d'AuNR présentant différents rapports d'aspect R et demi-petits axes r , dans l'eau. L'efficacité d'extinction Q_{ext} est définie comme le rapport entre la section efficace d'extinction et la section géométrique de la particule. Reproduit d'après Prescott & Mulvaney [5] (calculs DDA, voir paragraphe 1.4.2).

En notant $\sigma_{ext}^T(\lambda)$ et $\sigma_{ext}^L(\lambda)$ les sections efficaces d'extinction d'un AuNR d'orientation respectivement perpendiculaire et parallèle à la polarisation, alors la section efficace d'extinction de la même particule moyennée sur toutes les orientations possibles est donnée par :

$$\sigma_{ext}(\lambda) = \frac{2\sigma_{ext}^T(\lambda) + \sigma_{ext}^L(\lambda)}{3}, \quad (1.32)$$

le petit axe étant dégénéré contrairement au grand axe.

On peut interpréter qualitativement la levée de dégénérescence en raisonnant par analogie avec l'oscillateur mécanique linéaire forcé et amorti. Le Tab. 1.1 résume l'analogie entre les deux systèmes. On en conclut en particulier que le rôle de force de rappel est joué par l'attraction coulombienne qu'exercent les ions positifs de l'AuNR sur le nuage d'électrons, prise par unité de volume. Or, la pulsation de résonance ω_0 de l'oscillateur mécanique est donnée par $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. En particulier, elle croît avec la norme de la force de rappel. Il en va donc de même pour ω_{RPS}^T et ω_{RPS}^L . En exprimant l'attraction coulombienne par unité de volume comme une interaction entre les barycentres des charges positives et négatives, on obtient une valeur plus élevée (en norme) dans le mode transverse que dans le mode longitudinal pour une même norme du champ polarisation $\mathbf{P}(t)$ (Fig. 1.10, centre). Cela implique $\omega_{RPS}^T > \omega_{RPS}^L$. La dépendance vis-à-vis du rapport d'aspect s'explique de la même manière. Dans le cas transverse, une variation du rapport d'aspect ne modifie presque pas la force d'attraction coulombienne par unité de volume, donc ω_{RPS}^T est quasiment indépendante du rapport d'aspect. A l'inverse, dans le cas longitudinal, lorsque le rapport d'aspect augmente, la force de rappel par unité de volume diminue et ω_{RPS}^L aussi.⁵

Oscillateur mécanique forcé	AuNR excité optiquement
<i>Excitation</i> Force mécanique	<i>Excitation</i> Champ électrique incident
<i>Réponse</i> Position du centre de masse $z(t)$ (masse m)	<i>Réponse</i> Polarisation dans le métal $\mathbf{P}(t)$
<i>Force de rappel</i> Force exercée par le ressort (raideur k)	<i>Force de rappel</i> Attraction coulombienne volumique
<i>Amortissement</i> Frottements visqueux	<i>Amortissement</i> Taux d'amortissement (de diffusion) Γ

Tab. 1.1 – Analogie entre l'oscillateur mécanique forcé (linéaire et amorti) et l'excitation d'un AuNR par une onde lumineuse (polarisée linéairement).

Par ailleurs, la Fig. 1.11 montre que plus le rapport d'aspect est élevé, plus *l'amplitude* de la résonance longitudinale l'est. Cela s'explique par le fait qu'en se déplaçant vers les énergies de photon inférieures au seuil des transitions interbandes, le couplage de l'excitation plasmonique avec ce type de transition diminue. Comme nous l'avons évoqué au paragraphe précédent, le principal effet de ce couplage est d'atténuer et d'élargir la résonance, effet qui est donc moins prononcé aux grands rapports d'aspect. Toutes ces considérations théoriques sont confirmées expérimentalement, comme nous l'exposons dans le paragraphe suivant.

5. L'ensemble de ces observations ne sont valables que dans l'approximation quasistatique.

1.3.3 Réponse optique de nanobâtonnets d'or en suspension aqueuse

Nous avons considéré jusqu'ici des objets théoriques *a priori*. Nous allons maintenant montrer que les propriétés plasmoniques théoriques des AuNR se vérifient expérimentalement. Pour cela, nous commençons par décrire leur fabrication. La synthèse de nanobâtonnets d'or peut se faire selon diverses méthodes [2], la plus répandue étant la « seed-mediated growth method » [18]. Elle s'impose par sa simplicité, sa flexibilité, son rendement et la qualité des objets produits [2]. Elle débute par la préparation de nanoparticules quasi-sphériques d'or en solution aqueuse, dont la méthode de fabrication « moderne » est connue depuis 1857 [17]. C'est à partir de ces petits « grains » d'or colloïdal, ou « seeds » en anglais, que les nanobâtonnets se forment. En résumé, la technique repose sur l'ajout d'un « agent directeur », le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Par son affinité particulière pour certains plans cristallins de l'or, il va favoriser la croissance des grains dans une direction donnée par agrégation d'atomes d'or supplémentaires.⁶ On obtient ainsi une suspension aqueuse de nanoparticules de forme proche d'un cylindre aux extrémités hémisphériques, les AuNR. Le CTAB reste présent sous forme de bicouche à la surface des AuNR dans la suspension finale. Le principe de la méthode et des exemples d'AuNR produits sont présentés en Fig. 1.12 (d'après Alkilany *et al.* [39]). Sur cette figure, la couleur des différentes suspensions s'explique par les spectres d'absorption. Ceux-ci ont nécessairement été mesurés avec une orientation aléatoire des AuNR dans la suspension. Expérimentalement, ils présentent toutes les caractéristiques évoquées au paragraphe précédent pour un AuNR individuel, après moyenne sur toutes les orientations : une bande de résonance transverse et une bande de résonance longitudinale dont la longueur d'onde et l'amplitude relative augmentent avec le rapport d'aspect des AuNR. En effet, si l'on suppose la suspension diluée et dépourvue d'interaction entre les nanoparticules, alors le coefficient d'absorption linéique de la suspension $\beta(\omega)$ est proportionnel à la section efficace d'absorption *moyenne* des AuNR $\sigma_{abs}(\omega)$ via $\beta(\omega) = N \sigma_{abs}(\omega)$, où N est le nombre d'AuNR par unité de volume.

Le perfectionnement des techniques de fabrication permet aujourd'hui d'obtenir – via le choix du rapport d'aspect – des AuNR avec une bande de résonance longitudinale adaptée à chaque application. Il est notamment possible de fabriquer ou d'acheter des AuNR « accordés » avec la fréquence d'une source optique pour obtenir une réponse maximale. De plus, les grands rapports d'aspect (> 4) permettent de placer la résonance longitudinale dans la gamme spectrale où l'extinction par les tissus biologiques est minimale. Il s'agit de la « fenêtre thérapeutique » ou « fenêtre optique » que l'on situe entre 600 nm et 1300 nm pour l'estimation la plus large (en surbrillance sur la Fig. 1.12) [28]. Cette fenêtre est idéale pour les applications biomédicales car elle permet une meilleure pénétration dans les milieux biologiques [28,39]. En effet, elle offre de loin le meilleur compromis entre les coefficients d'extinction respectifs du sang oxygéné, du sang désoxygéné, de la peau et de la graisse (Fig. 1.13) [28]. Ce choix spectral n'est pas limité à la recherche fondamentale. Les lasers rouges et proche infrarouges, y compris pulsés comme le Nd : YAG en mode picoseconde (1064 nm), sont utilisés depuis des années pour les procédures cliniques qui requièrent la plus grande pénétration, comme par exemple la thérapie photo-dynamique (voir chapitre 5) [28,72].

Nous avons donc choisi de concentrer notre travail sur des AuNR résonant dans le proche infrarouge (désormais, il s'agit uniquement de résonance longitudinale). Plus précisément, nous avons acheté des suspensions aqueuses d'AuNR de la marque NanopartzTM. Le Tab. 1.2 présente les caractéristiques des deux types d'AuNR d'après le fabricant.

6. Les atomes sont obtenus via la réduction d'acide chloraurique (HAuCl_4) par l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) catalysée par des ions argent (Ag^+) [2,18].

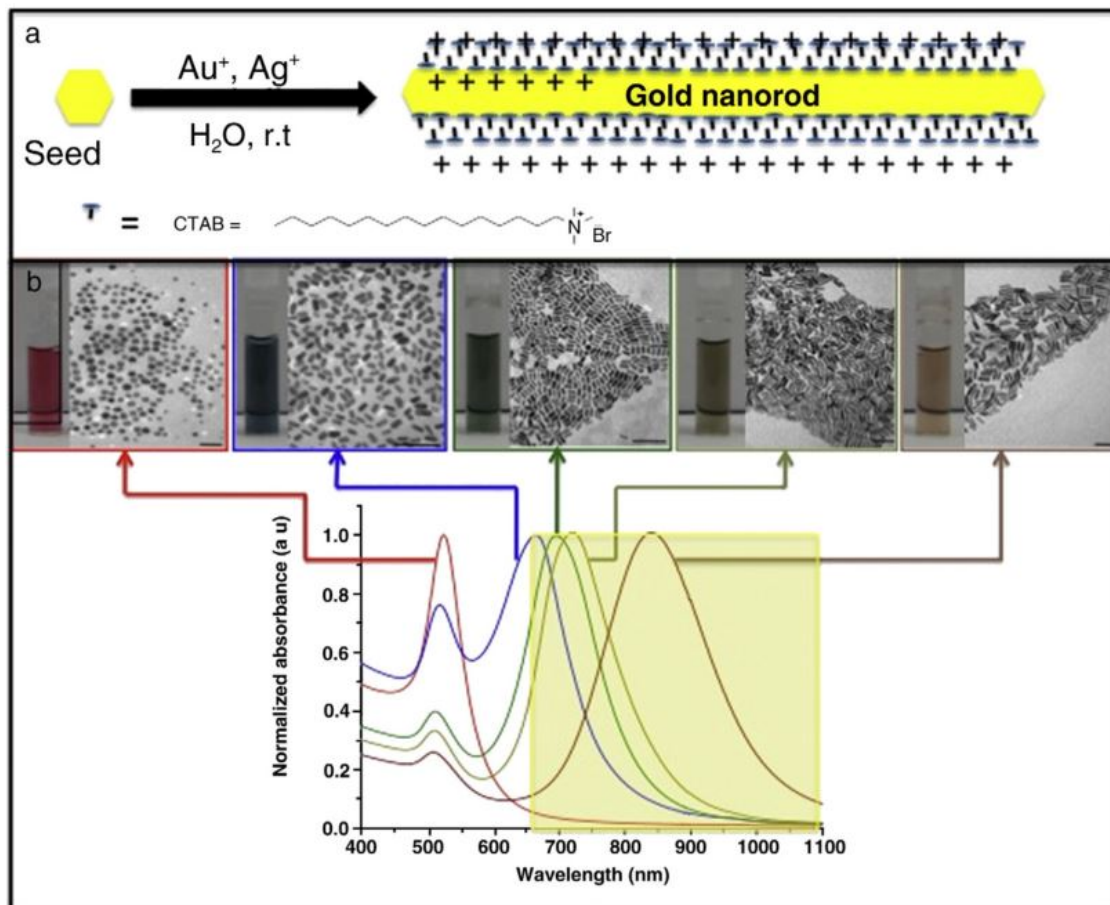


Fig. 1.12 – (a) Principe de la synthèse en solution aqueuse de nanobâtonnets d'or. r.t. = température ambiante. (b) Résultats de la synthèse par ordre croissant du rapport d'aspect des nanoparticules de gauche à droite (couleur des suspensions obtenues, aspect des AuNR, spectres d'absorption). La fenêtre en surbrillance est la fenêtre thérapeutique décrite dans le texte. Reproduit d'après Alkilany *et al.* [39].

Les AuNR-A seront les plus étudiés dans le présent travail. Les AuNR-B serviront le plus souvent d'élément de comparaison, sauf au paragraphe 4.2 où ils seront caractérisés spécifiquement (photoluminescence et microscopie à force atomique). Ce choix s'explique par la plus grande facilité à modéliser la RPS d'AuNR de taille modérée (voir paragraphes suivants). L'aspect des AuNR est présenté en Fig. 1.14.

Les suspensions contiennent toujours du CTAB en excès, jusqu'à parfois former des cristaux macroscopiques de CTAB pur visibles à l'œil nu. En plus de son rôle pendant la croissance des AuNR, en tapissant leur surface le CTAB contribue à les stabiliser, c'est-à-dire à empêcher l'agrégation des nanoparticules entre elles. Les suspensions ont ainsi une durée de vie à 4°C de l'ordre de l'année. Le spectre d'extinction des deux types d'AuNR a été mesuré.⁷ Les résultats, présentés en Fig. 1.15, sont en accord avec les données du fabricant et confirment la bonne adéquation de la fréquence de résonance avec une excitation proche infrarouge. Afin de rendre compte des processus physiques

7. Il faudrait en toute rigueur étudier l'absorption et non l'extinction. Cependant, nous montrerons dans la suite que la diffusion est négligeable devant l'absorption pour les AuNR-A. Par ailleurs, la concentration exacte des suspensions et la valeur absolue de leur coefficient d'extinction nous importent peu dans ce travail pour deux raisons. La première est que la majorité de cette étude (numérique autant qu'expérimentale) s'effectue sur des AuNR individuels. La seconde est que les expériences en suspension feront toujours appel à des méthodes ratiométriques.

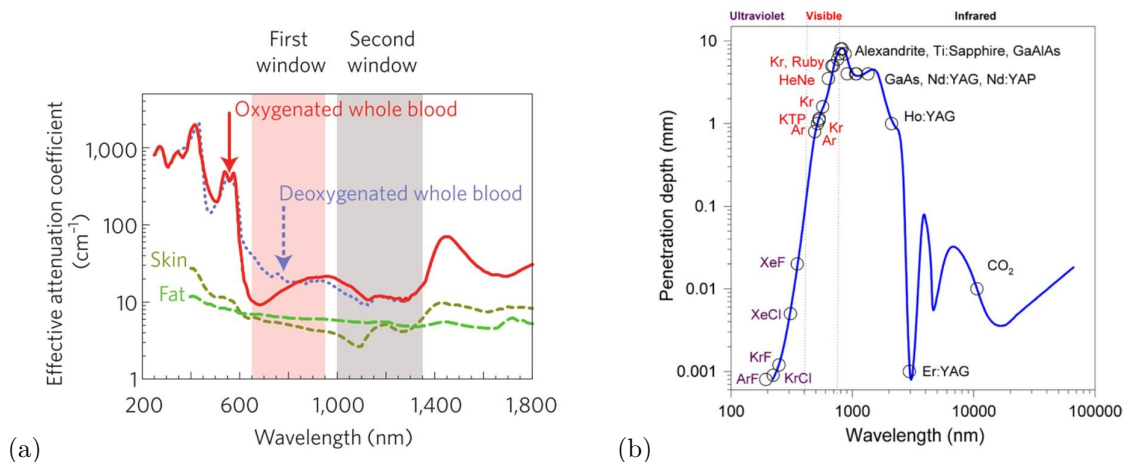


Fig. 1.13 – Fenêtre thérapeutique. (a) Coefficient d'atténuation (ou d'extinction) dans les tissus biologiques (échelle log) en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Blood = sang. Skin = peau. Fat = graisse. La fenêtre thérapeutique se divise en deux (« first » et « second window »). Reproduit d'après Smith *et al.* [28]. (b) Profondeur de pénétration dans les tissus biologiques (sans pigments ni sang) en fonction de la longueur d'onde (échelle log-log). Les longueurs d'onde de la plupart des lasers utilisés en procédures cliniques sont reportées. Reproduit d'après Peng *et al.* [73].

Nom	Référence	Rapport d'aspect	Longueur (nm)	\varnothing (nm)	λ_{RPS} (nm)
AuNR-A	A12-10-1064	6,7	67	10	1064
AuNR-B	A12N-25-1064	6,7	170	25	1064

Tab. 1.2 – Références et caractéristiques des AuNR étudiés (selon la fiche du fabricant). Les produits sont de la marque NanopartzTM.

qui vont suivre, il est indispensable dans un premier temps d'établir quelles méthodes et quels paramètres permettent de calculer avec précision la RPS d'un AuNR-A individuel.

1.4 Calcul de la RPS d'un AuNR à grand rapport d'aspect dans l'eau

Dans cette section, on considère un AuNR-A dans l'eau à l'équilibre thermodynamique à température ambiante. L'AuNR est soumis à une onde lumineuse plane polarisée linéairement ($1 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 3 \text{ eV}$). On cherche à calculer la réponse optique de l'AuNR, à savoir :

- sa section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\omega)$
- sa section efficace de diffusion $\sigma_{diff}(\omega)$
- la cartographie de son facteur d'exaltation (de champ local) $F(\omega_{las}, x, y, z)$ intérieur et extérieur pour $\hbar\omega_{las} = 1,2 \text{ eV}$ (correspond aux expériences présentées aux chapitres 4 et 5),

et ce, après moyenne sur toutes les orientations possibles de l'AuNR par rapport à la direction de polarisation de l'onde.

La théorie de Mie-Gans [6,9] permet de calculer de façon analytique les sections efficaces de diffusion et d'absorption d'*ellipsoïdes* quelconques. La méthode repose sur la résolution des équations

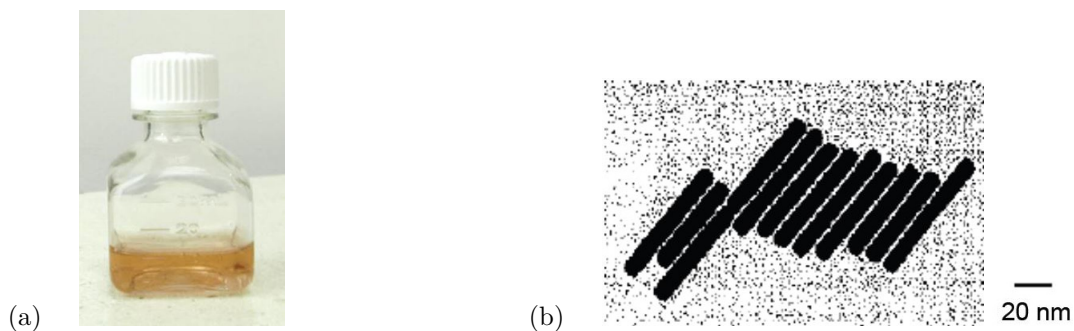


Fig. 1.14 – Aspect des AuNR-A (a) en suspension aqueuse en présence d'excès de CTAB, (b) observés au microscope électronique en transmission par le fabricant.

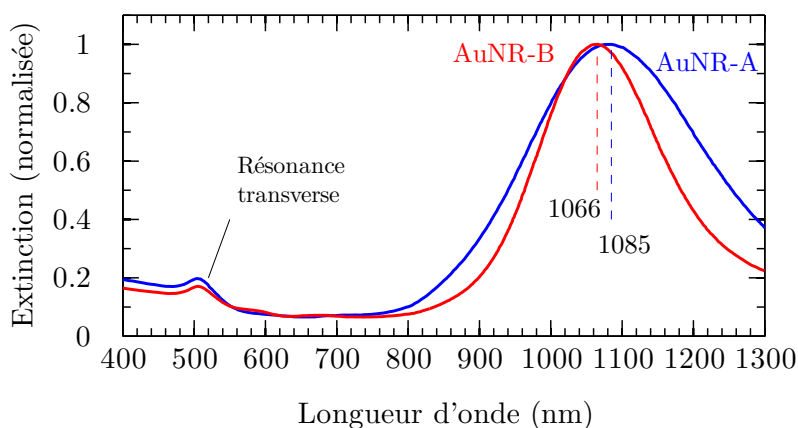


Fig. 1.15 – Spectres d'extinction des suspensions d'AuNR initiales. Les notations sont définies dans le Tab. 1.2. Les longueurs d'onde des pics de résonance longitudinale sont indiquées (en nm). Celle des AuNR-A est légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle des AuNR-B et par rapport aux données du fabricant. La bande de résonance est également un peu plus large pour les AuNR-A.

de Maxwell en utilisant un développement multipolaire des champs électrique et magnétique incidents. Elle ne s'applique malheureusement pas à l'AuNR pour lequel on doit recourir à des méthodes numériques approchées.

1.4.1 Aperçu des méthodes numériques existantes

De nombreuses méthodes de calcul sont utilisées pour évaluer la réponse optique de nanostructures métalliques. Parmi elles, on peut citer l'approximation des dipôles discrets (*Discrete Dipole Approximation* ou DDA) [74,75], la méthode des éléments frontières (*Boundary Element Method* ou BEM) [76,77], la méthode des matrices de transfert (*T-Matrix method*) [78] ou encore la méthode des différences finies dans le domaine temporel (*Finite-Difference Time-Domain* ou FDTD) [79].

La DDA a été inventée par Purcell & Pennypacker [74]. Elle permet de calculer l'absorption et la diffusion d'une onde plane par des particules de forme arbitraire ou par des structures périodiques [75,80]. Elle calcule aussi le facteur d'exaltation de champ local [81]. La méthode repose sur la discrétisation de la particule par un nombre fini de dipôles ponctuels. En réponse au champ électrique incident, les dipôles acquièrent un moment dipolaire. La DDA calcule de façon auto-cohérente en chaque point à la fois la polarisation (résultant de l'interaction du dipôle avec

l'ensemble des autres dipôles et avec le champ incident) et le champ local. On obtient ensuite σ_{abs} et σ_{diff} à partir du champ local et de l'ensemble des polarisations calculées.

La BEM a été mise au point par Garcia de Abajo & Howie [82] et permet également de calculer l'absorption, la diffusion et l'exaltation de champ par des nanostructures dans un milieu diélectrique uniforme. La méthode considère des objets de fonction diélectrique homogène et isotrope séparés par des interfaces abruptes. Elle s'applique donc à des cas plus restreints que la DDA mais s'adapte parfaitement à l'étude de la RPS de nanostructures métalliques [76, 77]. Elle consiste tout d'abord à discrétiser les interfaces entre les objets par un nombre fini « d'éléments frontières ». Puis, en utilisant les conditions aux limites, on exprime les équations de Maxwell à ces interfaces en utilisant l'intégrale sur l'interface de dérivées de fonctions de Green. Les équations sont discrétisées grâce aux éléments frontières. La résolution aboutit pour chaque interface à une distribution de charges induites dont on déduit finalement les propriétés recherchées.

La méthode des matrices de transfert, imaginée par Waterman [83], donne aussi accès à ces propriétés. C'est une méthode en grande partie analytique. Les champs incident, local et diffusé sont décomposés sur une base d'harmoniques sphériques vectorielles. La seule approximation réside dans le choix du nombre de coefficients non nuls dans cette décomposition. Les équations de Maxwell et les conditions aux limites du système étant linéaires, les coefficients des trois champs sont mutuellement reliés par des relations linéaires. Dans un espace vectoriel de dimension finie, cela se traduit par une multiplication par une matrice de transfert. La méthode repose sur le calcul exact de ces matrices de transfert (d'abord entre les champs local et incident, puis local et diffusé). On obtient ainsi le champ en tout point. Les sections efficaces en découlent par un calcul à nouveau exact. La méthode est principalement appliquée aux géométries à symétrie de rotation car cela simplifie énormément les calculs analytiques [78, 84].

La FDTD est la méthode numérique des différences finies appliquée aux équations de Maxwell. Yee [79] a été le premier à utiliser cette méthode dans le domaine de l'électromagnétisme. Elle repose sur la discrétisation de tout l'espace considéré en un nombre fini de cellules, suivie de la discrétisation des équations de Maxwell par rapport aux variables d'espace et de temps. La résolution du système d'équations ainsi formé se fait dans le domaine temporel par pas de temps successifs. On obtient ainsi les valeurs du champ électromagnétique dans tout l'espace considéré en fonction du temps. On en déduit les propriétés d'absorption, de diffusion et d'exaltation du champ. C'est la méthode la plus générale (elle s'adapte aux systèmes plasmoniques les plus complexes [4, 85]) mais aussi la plus coûteuse en temps et en mémoire.

1.4.2 Calcul par l'approximation dipolaire discrète (DDA)

La DDA est la méthode la plus éprouvée de simulation de la RPS d'AuNR. Nous avons donc opté pour cette méthode en premier lieu en utilisant le code DDSCAT 7.3 développé en Fortran-90 par Draine & Flatau [75, 80, 81, 86, 87]. On note λ la longueur d'onde, k la norme du vecteur d'onde correspondant, $\tilde{n}(\lambda)$ l'indice complexe de l'objet (appelé « cible »), d la distance inter-dipôle et N le nombre de dipôles de la cible. La DDA fournit de bonnes approximations des sections efficaces

si

$$\left\{ \begin{array}{l} |\tilde{n}(\lambda)|k d < 1 \\ |\tilde{n}(\lambda) - 1| \lesssim 3 \\ N > 10^4 . \end{array} \right. \quad (1.33)$$

La deuxième condition n'est pas vérifiée pour l'or dans la gamme spectrale qui nous intéresse ($1 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 3 \text{ eV}$ ou encore $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1300 \text{ nm}$) [55]. La première condition doit donc être revue (d doit être réduit) pour maintenir une précision acceptable [87]. On se fixe donc la condition :

$$|\tilde{n}(\lambda)|k d < 0,1 . \quad (1.34)$$

En notant $V = N d^3$ le volume de la cible, on définit son rayon effectif $a_{eff} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}$ (rayon d'une sphère de même volume). La condition (1.34) peut alors s'écrire :

$$a_{eff} < 0,988 \frac{\lambda}{|\tilde{n}(\lambda)|} \left(\frac{N}{10^6}\right)^{1/3} , \quad (1.35)$$

une condition suffisante étant $a_{eff} < 30 \text{ nm}$ dans notre gamme spectrale. Pour l'AuNR-A, on a $a_{eff} \approx 10 \text{ nm}$ donc la DDA s'applique correctement à notre problème à condition que $N > 10^4$. Il faut ensuite choisir les paramètres suivants :

1. **Indice de l'or** : soit $\tilde{n}_{JC}(\lambda)$ d'après Johnson & Christy [54], soit $\tilde{n}_P(\lambda)$ d'après Palik [55]. En effet, il existe de légères différences entre les valeurs consignées dans ces deux travaux.
2. **Indice du milieu extérieur** : l'AuNR dans sa forme finale étant toujours recouvert de ligands CTAB, il faut déterminer si c'est l'indice de l'eau ($n_{eau} = 1,33$) [88] ou un indice effectif incluant le CTAB ($n_{CTAB} = 1,42$) [8] qui conduit aux résultats les plus proches de l'expérience.
3. **Méthode de calcul des polarisabilités** : soit la méthode standard GKDLDR, abrégée en MG, soit la méthode FLTRCD, notée MF, récemment développée pour les indices élevés.⁸ Cette dernière applique un filtre passe-bas sur le champ électrique généré par chaque dipôle ponctuel (vis-à-vis des fréquences spatiales) [87].
4. **Forme** : bien qu'elle soit quasi-cylindrique, elle est difficilement identifiable expérimentalement en ce qui concerne les extrémités. Or, Prescott & Mulvaney [5] ont montré que la forme de ces dernières (plane, hémisphérique ou héliptique) a une influence sur λ_{RPS} . Leurs travaux confirment également que l'ellipsoïde prolata est un modèle inexact de l'AuNR.
5. **Nombre de dipôles** : $N \sim 10^4$ ou $N \sim 10^5$ (la mémoire vive des ordinateurs impose une limite de $N < 10^6$).

Le spectre d'extinction d'une suspension d'AuNR-A (Fig. 1.15), s'il donne une information spectrale, ne fournit en revanche pas d'information sur l'amplitude absolue de $\sigma_{abs}(\omega)$ pour un AuNR unique. C'est pourquoi nous cherchons d'abord à évaluer les paramètres 1 à 3 par correspondance avec Prescott & Mulvaney [5]. Nous choisissons pour cela la forme la plus courante du cylindre

⁸ GKDLDR = « Gutkowitz-Krusin & Draine Lattice Dispersion Relation », FLTRCD = « Filtered Coupled Dipole » [87].

à extrémités hémisphériques. Dans un deuxième temps, nous appliquerons les mêmes paramètres à l'AuNR-A afin de déterminer le paramètre 5. Les choix effectués comporteront une part d'arbitraire, étant donné le nombre de paramètres variables. Nous avons opté pour un ajustement d'après Prescott & Mulvaney [5], mais une comparaison avec d'autres travaux aurait pu nous conduire à d'autres valeurs sans pour autant modifier les résultats finaux outre mesure. Les résultats de ce paragraphe sont donc à nuancer à cet égard.

Afin de réaliser la première étape, nous calculons l'efficacité d'extinction d'un AuNR de $10 \times 60 \text{ nm}^2$ (Fig. 1.16 (a)), définie comme le rapport de la section efficace d'extinction par la section géométrique. La simulation est effectuée pour les 8 valeurs possibles du triplet de paramètres 1 à 3 et les résultats sont tracés en Fig. 1.16 (b). Les résultats sont comparés avec les données de Prescott & Mulvaney pour la même *géométrie* (les autres paramètres n'étant pas renseignés). Le triplet $(\tilde{n}_P, n_{eau}, MG)$ conduit au meilleur accord et valide ces paramètres, que nous conserverons donc dans la suite. On observe également que la méthode MF conduit à des résultats aberrants (pic de résonance supplémentaire dans une zone spectrale ne correspondant ni à une RPS longitudinale, ni à une RPS transverse). Elle n'est donc pas adaptée au problème. D'autre part, le remplacement de l'indice de l'or (respectivement l'eau) par \tilde{n}_{JC} (respectivement n_{CTAB}) entraîne un net décalage vers le rouge du pic de résonance.

Les paramètres 1 à 4 ayant été choisis, nous appliquons la méthode à l'AuNR-A, modélisé par un cylindre de $10 \times 67 \text{ nm}^2$ ($a_{eff} = 10,6 \text{ nm}$) aux extrémités hémisphériques. La simulation est réalisée pour $N_1 \sim 10^4$ puis $N_2 \sim 10^5$ dipôles. C'est la limite imposée à la fois par la puissance de calcul d'un ordinateur unique et par la distance interatomique $a_0 = 0,29 \text{ nm}$ [59] (cf. Fig. 1.17 (b)). Nous comparons les résultats avec le spectre d'extinction expérimental (Fig. 1.17). La comparaison repose uniquement sur la longueur d'onde λ_{RPS} du maximum d'absorption. La forme complète du spectre ne peut être modélisée par un nano-objet unique parce qu'elle résulte d'une somme sur un grand nombre de nano-objets dont les dimensions sont dispersées autour de la moyenne. Cette dispersion de taille conduit à un élargissement de la bande de résonance et un léger décalage vers le rouge [5]. Notre simulation vise donc uniquement à modéliser l'AuNR-A « moyen » en prenant comme critère λ_{RPS} . Il s'agit de la « moyenne optique », c'est-à-dire la moyenne donnée par le spectre d'extinction. Celle-ci peut éventuellement différer de la « moyenne géométrique » telle qu'elle a pu par exemple être mesurée par le fabricant en microscopie électronique en transmission.⁹ Ici, les deux moyennes sont égales puisque avec les dimensions choisies et N_2 dipôles, on obtient un écart de 5 nm seulement entre les pics de résonance expérimental et numérique. Nous conserverons donc ces paramètres. La réduction du nombre de dipôles induit un déplacement vers le rouge du pic de résonance. La section efficace de *diffusion* calculée pour ces mêmes paramètres (dont N_2 dipôles) présente également une résonance autour de $\lambda = 1080 \text{ nm}$. Cependant, dans la gamme spectrale considérée, on observe que $\sigma_{diff}(\omega) \ll \sigma_{ext}(\omega)$. Nous supposons donc dans toute la suite que $\sigma_{ext}(\omega) \approx \sigma_{abs}(\omega)$ pour l'AuNR-A dans cette gamme spectrale et le terme « extinction » sera synonyme d'absorption pour ce type de nano-objet.

On vérifie numériquement¹⁰ que dans la gamme spectrale considérée,

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{2\sigma_{abs}^T(\lambda) + \sigma_{abs}^L(\lambda)}{3} \approx \frac{\sigma_{abs}^L(\lambda)}{3}, \quad (1.36)$$

9. la première varie proportionnellement au volume de la nanoparticule alors que la seconde varie proportionnellement à a_{eff} .

10. La courbe de $\frac{1}{3}\sigma_{abs}^L(\lambda)$ serait superposée à celle de $\sigma_{abs}(\lambda)$ (courbe « N_2 ») sur la Fig. 1.17.

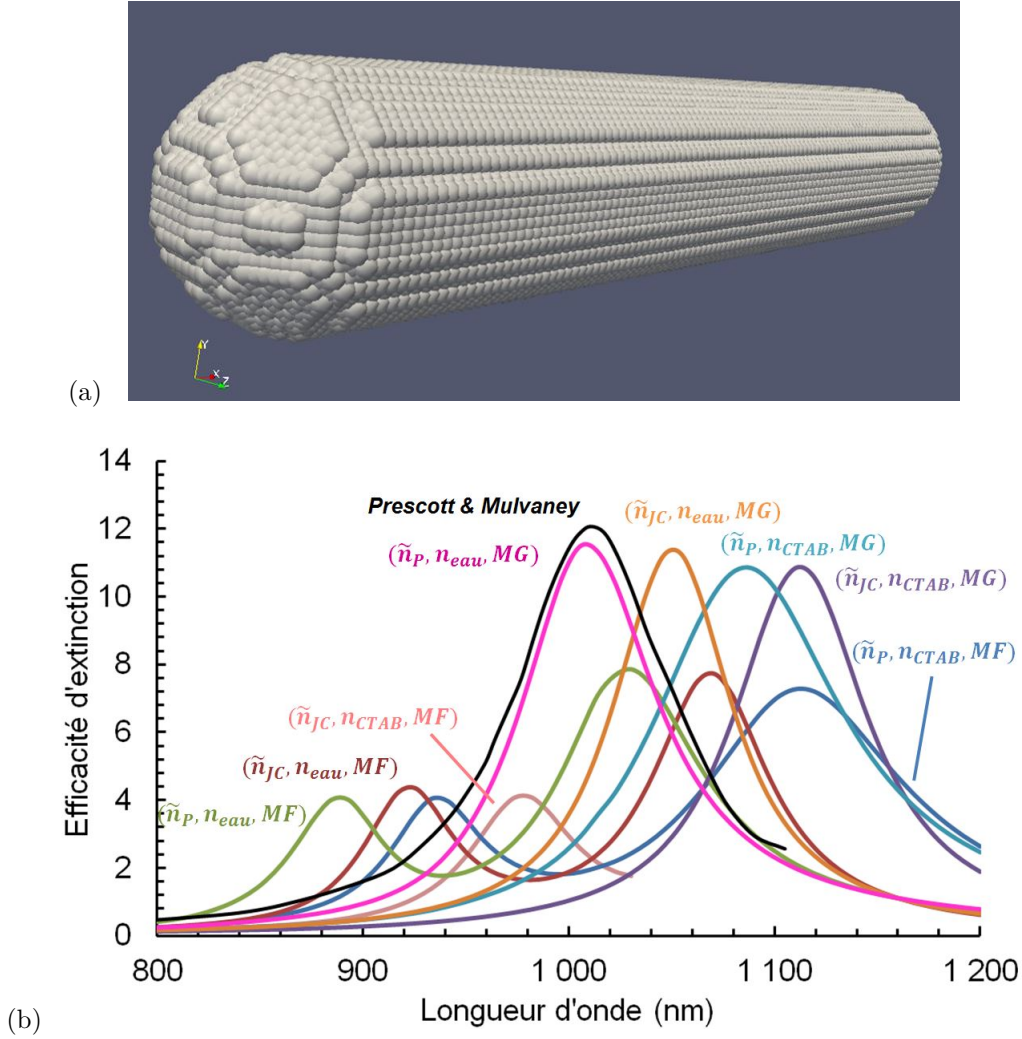


Fig. 1.16 – (a) Géométrie en perspective de l'AuNR $10 \times 60 \text{ nm}^2$ étudié ($a_{eff} = 10,2 \text{ nm}$) modélisé par $N = 35824$ dipôles ($d = 0,50 \text{ nm}$). Le centre de chaque petite sphère est un dipôle ponctuel dont on calcule la polarisabilité. (b) Efficacité d'extinction de l'AuNR dans l'eau calculée par DDA avec différents paramètres. Comparaison avec les résultats de Prescott & Mulvaney [5].

où σ_{abs}^T et σ_{abs}^L sont les sections efficaces d'absorption de l'AuNR-A lorsque la polarisation de l'onde incidente est perpendiculaire ou parallèle à son axe de révolution, respectivement. Par conséquent, la bande de résonance dans le proche infrarouge est liée uniquement à la RPS longitudinale. Notre problème se ramène donc à l'étude de la réponse optique d'un AuNR-A parfaitement aligné avec la polarisation de l'onde, à un facteur $1/3$ près.

C'est donc dans ces conditions que nous simulons le facteur d'exaltation F à l'intérieur et à l'extérieur de l'AuNR-A pour $\hbar\omega = \hbar\omega_{las} = 1,2 \text{ eV}$ ($\lambda_{las} = 1030 \text{ nm}$). Pour cela, le milieu environnant est discrétisé avec la même résolution spatiale d_2 . Nous représentons la cartographie de F dans le plan passant par l'axe de révolution (Δ) de l'AuNR et contenant le vecteur d'onde \mathbf{k} (Fig. 1.18).

Cette simulation est effectuée *sans* l'approximation quasistatique. Cependant, on n'observe aucune asymétrie sur la Fig. 1.18. Autrement dit, il n'y a aucun effet de retard de l'onde dans l'épaisseur de l'AuNR. On vérifie ainsi l'applicabilité de l'approximation quasistatique. C'est cohé-

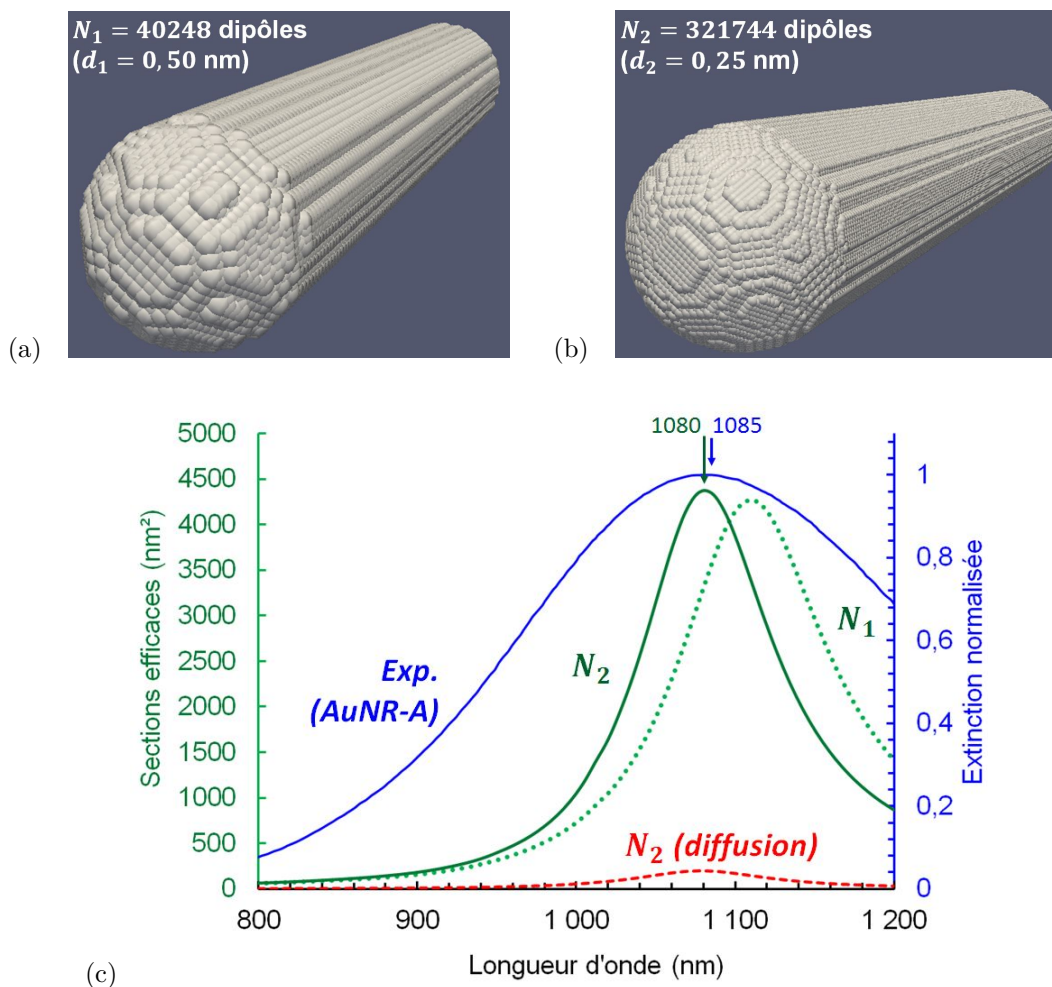


Fig. 1.17 – (a), (b) Géométries en perspective de l’AuNR-A modélisé par N_1 et N_2 dipôles respectivement (cylindre aux extrémités hémisphériques de dimensions totales $10 \times 67 \text{ nm}^2$). (c) Section efficace d’extinction pour ces deux modélisations (vert). Section efficace de diffusion pour la modélisation n°2. Comparaison avec le spectre d’extinction expérimental de la suspension d’AuNR-A (bleu). Les longueurs d’onde des pics de résonance sont indiquées (en nm). Calcul par DDA.

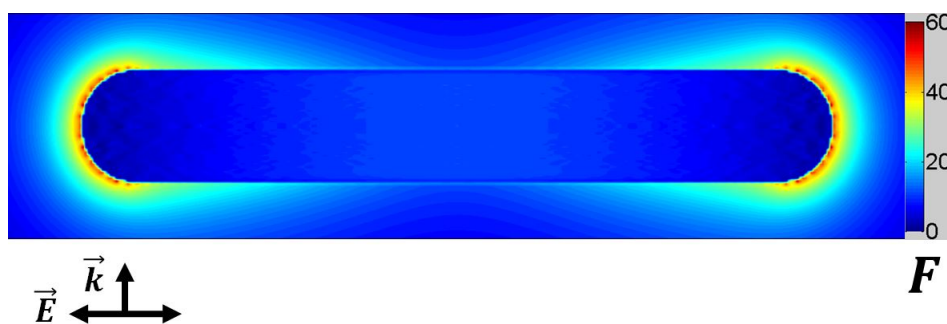


Fig. 1.18 – Facteur d’exaltation à l’intérieur et à l’extérieur de l’AuNR-A dans le plan passant par son axe de révolution et contenant le vecteur d’onde. Calcul par DDA pour N_2 dipôles, $\lambda_{las} = 1030$ nm.

rent avec le fait que le diamètre $D = 10$ nm de l’AuNR-A vérifie $D \ll \lambda$ et $D < \delta_{Au}(\omega_{las})$ avec δ_{Au} l’épaisseur de peau de l’or [59]. Par ailleurs, le facteur d’exaltation atteint son maximum

($F_{max} \approx 60$) à la surface des extrémités de l'AuNR, côté eau. La forme globale de l'exaltation externe est dipolaire. L'exaltation interne à l'AuNR croît également de 1 (aux extrémités) à $F_c \approx 10$ (au milieu de l'AuNR). L'allure générale de F est en accord avec la littérature [37, 89]. F_{max} est également de l'ordre de la valeur calculée par Boulais *et al* [37]. (≈ 77) pour un AuNR de $10 \times 41 \text{ nm}^2$ dans l'eau résonant à 800 nm. Il convient de noter que l'AuNR-A n'est pas strictement résonant à λ_{las} (cette longueur d'onde correspondant plutôt à la mi-hauteur de la RPS, voir Fig. 1.17). C'est pourquoi F_{max} est légèrement plus faible dans notre étude.

L'interface à une extrémité fait apparaître des « points chauds » d'exaltation à une échelle subnanométrique (Fig. 1.19). Il s'agit d'une concentration du champ électrique dû à un « effet de pointe » à chaque irrégularité de l'interface [90]. C'est en ces points que l'exaltation est maximale. Ce type d'effet n'est pas visible dans les méthodes de calcul qui supposent l'interface parfaitement lisse [37, 89]. Même si la surface d'un AuNR-A doit posséder des irrégularités à cette échelle (la distance interatomique de l'or étant $a_0 = 0,29 \text{ nm}$ [59]), la notion de fonction diélectrique n'a pas de sens à l'échelle atomique. On ne peut donc pas tirer de cette simulation des résultats à l'échelle atomique. Nous utiliserons donc dans la suite seulement (i) la valeur F_{max} et/ou (ii) des moyennes de F sur des zones d'une taille de quelques nanomètres minimum.

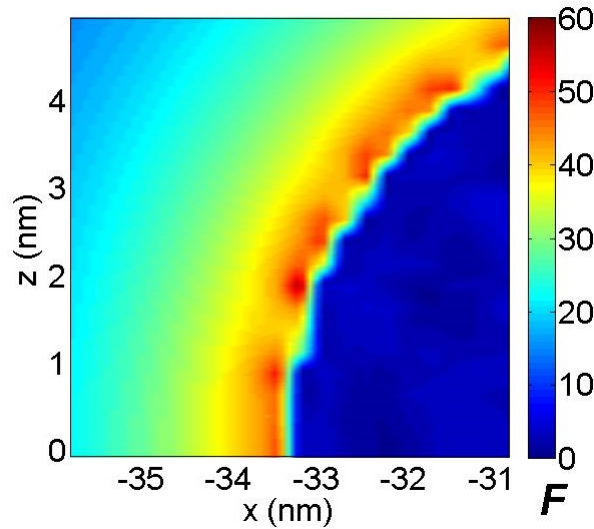


Fig. 1.19 – Détail de la Fig. 1.18.

En résumé, nous avons établi que la DDA permet de prédire correctement pour l'AuNR-A $\sigma_{abs}(\omega)$, $\sigma_{diff}(\omega)$ et $F(x, y, z, \omega_{las})$ dans la gamme spectrale considérée lorsque la résolution spatiale est suffisamment fine ($d_2 = 0,25 \text{ nm}$). Pour cela, les paramètres les plus adaptés sont l'indice $\tilde{n}_P(\lambda)$ pour l'or, l'indice n_{eau} pour le milieu, la méthode de calcul MG, les dimensions $10 \times 67 \text{ nm}^2$ et la forme cylindrique aux extrémités hémisphériques. Pour une excitation proche de la résonance longitudinale, le problème est équivalent à celui d'un AuNR parfaitement aligné avec la polarisation de l'onde à un facteur 1/3 près. Avec cet alignement parfait, on obtient des valeurs maximales de F très importantes ($F_{max} \approx 60$ autour des extrémités de l'AuNR). La symétrie de révolution de F valide l'approximation quasistatique pour la suite de notre étude. Par ailleurs, la validation de $\tilde{n}_P(\lambda)$ entérine aussi l'utilisation des valeurs de $\varepsilon(\lambda)$ calculées au paragraphe 1.2. En effet, celles-ci constituent une excellente approximation de \tilde{n}_P^2 , à température ambiante, dans la gamme spectrale considérée (Fig. 1.7). Le principal inconvénient de la méthode DDA réside dans la discrétisation fine

de la cible en volume qui entraîne un coût important en temps et en mémoire. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une méthode alternative pour pallier cette difficulté.

1.4.3 Calcul par la méthode des éléments frontières (BEM)

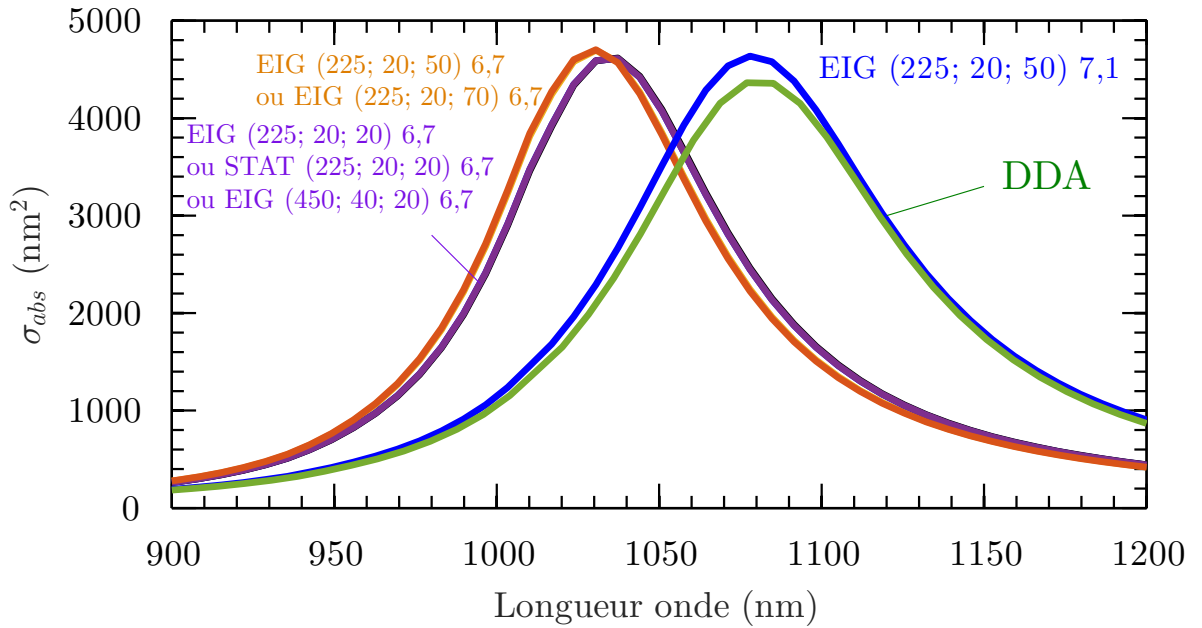
Nous utilisons pour cette méthode l'ensemble des hypothèses validées grâce à la DDA qui lui sont transposables. Ainsi, nous considérons un AuNR-A d'indice complexe $\tilde{n}_P(\lambda)$ homogène et de forme cylindrique aux extrémités hémisphériques. Il est séparé du milieu extérieur d'indice n_{eau} par une interface lisse d'épaisseur nulle. L'AuNR-A est supposé parfaitement aligné avec la direction de polarisation de l'onde incidente. Un facteur 1/3 est ensuite appliqué pour en déduire la moyenne sur toutes les orientations possibles de l'AuNR par rapport à la direction de polarisation. Nous nous plaçons dans l'approximation quasistatique. Nous utilisons le code MNPBEM13 développé pour Matlab par Hohenester & Trügler [76, 91]. Il reste donc à déterminer les paramètres suivants : ¹¹

1. **Méthode de calcul** : quasistatique standard (notée STAT) ou quasistatique sur un nombre fini de modes propres (notée EIG). Dans la méthode STAT, la BEM résout une équation linéaire sur la distribution de charges de surfaces. La méthode EIG consiste à projeter l'équation sur un nombre fini (entre 10 et 100) de modes propres (le problème est alors un problème de valeurs propres, « eigenvalues » en anglais). La simulation EIG est moins précise mais plus rapide. Elle est généralement adaptée à la RPS de nanostructures simples [91]. Nous fixons ici le nombre de modes propres à 20, nombre suffisant pour donner des résultats correspondant à la théorie de Mie pour des nanosphères d'or dans des conditions similaires [91].
2. **Nombre d'éléments en longueur** (cylindre central), noté i : de 100 à 1000
3. **Nombre d'éléments en longueur** (hémisphères), noté j : de 10 à 100
4. **Nombre d'éléments en circonférence**, noté k : de 10 à 100
5. **Dimensions** : nous fixons le volume en gardant le rapport d'aspect comme paramètre variable.

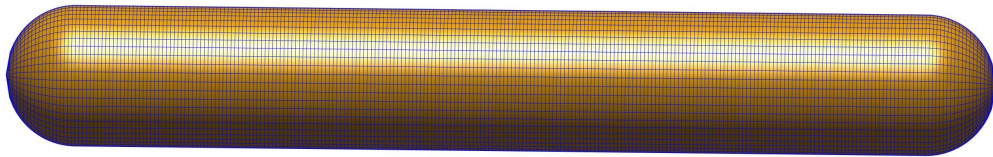
La Fig. 1.20 présente une comparaison des résultats pour différents paramètres. La méthode EIG fournit une excellente approximation du calcul quasistatique. De plus, la section efficace d'absorption reste approximativement inchangée à partir de $(i, j, k) = (225, 20, 50)$, i. e. l'augmentation d'un de ces 3 paramètres (indépendamment des deux autres) ne produit qu'une modification négligeable de $\sigma_{abs}(\lambda)$. Contrairement à la DDA, les dimensions $10 \times 67 \text{ nm}^2$ entraînent une valeur de λ_{RPS} décalée vers le bleu (Fig. 1.20 (a)). Ce décalage s'explique par la forte sensibilité de λ_{RPS} au rapport d'aspect de la cible. Pour preuve, en modifiant le rapport d'aspect de 6,7 à 7,1, toutes choses égales par ailleurs, la BEM calcule une très bonne approximation du résultat de la DDA (Fig. 1.20 (a)). Comme la DDA modélise à son tour très bien l'AuNR-A expérimental moyen, c'est le rapport d'aspect de 7,1 qui permet de modéliser au mieux l'AuNR-A moyen avec la BEM. On obtient avec ces paramètres la cible représentée en Fig. 1.20 (b).

La méthode, par son principe même, est très adaptée pour calculer l'exaltation de champ F sur l'interface elle-même, côté eau [91]. Les résultats, présentés en Fig. 1.21, sont en accord avec la DDA (Fig. 1.18) tant sur la dépendance spatiale que sur l'amplitude. Cependant, les deux approches sont essentiellement différentes, ce qui a d'importantes conséquences sur le calcul de F . D'un côté, la DDA calcule F sur tout le *volume* (intérieur et extérieur à la cible) discrétisé de façon régulière. Elle donne donc des valeurs correctes de F lorsqu'on cherche une moyenne sur une fraction du volume

¹¹. De même que pour la DDA, ces paramètres comportent une part d'arbitraire, cf. §1.4.2.



(a)



(b)

Fig. 1.20 – (a) Section efficace d'absorption de l'AuNR-A dans l'eau calculée par BEM pour plusieurs valeurs des paramètres : {méthode, (i, j, k) , rapport d'aspect}. Plusieurs simulations distinctes peuvent aboutir au même résultat, ce qui valide un paramètre. Ainsi, la courbe violette valide la méthode EIG, $i \geq 225$ et $j \geq 20$. La courbe orange valide ensuite $k \geq 50$. Enfin, ces paramètres étant fixés, la courbe bleue valide une valeur de 7,1 pour le rapport d'aspect, par correspondance avec la DDA. (b) Géométrie de l'AuNR-A dont la surface est discrétisée en 12250 éléments selon la BEM (simulation {EIG (225, 20, 50) 7,1}).

(intérieur ou extérieur). Elle ne donne pas accès aux valeurs de F sur l'interface. De l'autre côté, la BEM calcule correctement les valeurs à l'interface mais donne une mauvaise approximation de F dans le volume proche de l'interface [91]. Nous utiliserons donc l'une ou l'autre méthode selon que nous nous intéressons à l'interface ou au volume environnant. Néanmoins, lorsque nous modéliserons la réponse optique transitoire d'un AuNR à une impulsion ultrabrève (chapitre 2), nous préférons conserver le rapport d'aspect initial de 6,7 pour la BEM. Les raisons en seront exposées au paragraphe 2.2.5.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons successivement détaillé les propriétés électroniques de l'or, ses propriétés optiques résultantes, l'effet du confinement à l'échelle nanométrique et le calcul de la RPS d'AuNR. Les résultats présentés jusqu'ici ne sont pas les plus nouveaux mais constituent des fondements théoriques et numériques nécessaires aux chapitres suivants. Nous avons notamment

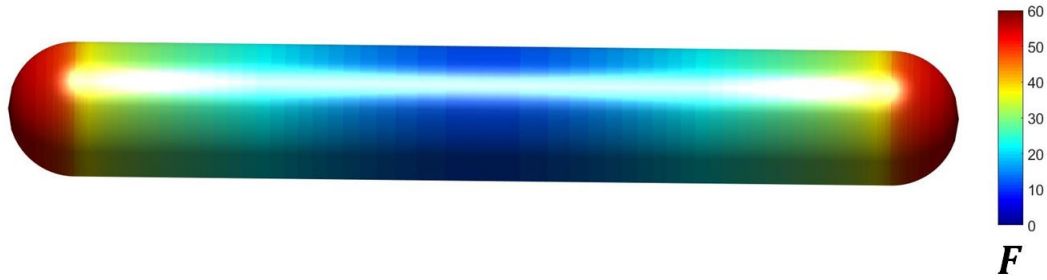


Fig. 1.21 – Exaltation de champ à l'interface or-eau (côté eau) pour un AuNR-A (calcul BEM). Contrairement à la DDA (Fig. 1.18), ceci n'est pas un plan de coupe mais une vue de face de l'interface. On vérifie l'axisymétrie conformément à l'hypothèse quasistatique.

rappelé le comportement de $\mu(T_e)$, $f(E, T_e)$ et $C_e(T_e)$ aux hautes températures électroniques. De plus, nous avons établi une expression de $\varepsilon(\omega)$ en fonction de f et T_l . Enfin et surtout, nous avons modélisé avec précision la RPS d'AuNR à grand rapport d'aspect dans l'eau par deux méthodes distinctes, la DDA et la BEM. L'étude de ces méthodes a permis d'établir pour chacune le niveau de discrétisation nécessaire, la méthode de calcul interne, les indices respectifs de l'or et de l'eau, la forme et la taille des objets à employer. Une fois ces paramètres déterminés, les deux méthodes calculent le spectre de $\sigma_{abs}(\omega)$ et $\sigma_{diff}(\omega)$ ainsi que l'exaltation de champ $F(x, y, z, \omega_{las})$. Elles diffèrent dans le traitement de cette dernière grandeur. La DDA est adaptée au calcul de F en volume tandis que la BEM calcule finement F à l'interface or-eau. Enfin, l'utilisation de la BEM à la place de la DDA permet de réduire le temps de calcul d'au moins un ordre de grandeur. Dans le chapitre suivant, nous mettrons à profit ces connaissances sur la réponse *optique* d'un AuNR pour évaluer sa réponse *photo-thermique* et plus généralement la dynamique des échanges d'énergie qui suivent l'absorption d'une impulsion lumineuse par un AuNR.

Chapitre 2

Dynamique des échanges d'énergie ultrarapides dans le système AuNR-eau

Sommaire

2.1 Réponse aux temps longs	47
2.1.1 Echauffement du métal	47
2.1.2 Echauffement du milieu	48
2.1.3 Applications photo-thermiques dans le domaine biomédical	52
2.1.4 Comparaison avec le régime continu : limites de la microscopie optique	54
2.2 Réponse aux temps courts	56
2.2.1 Approche thermique : modèle à deux températures (TTM)	57
2.2.2 Approche générale : équation de Boltzmann	58
2.2.3 Calcul approché des termes de l'équation de Boltzmann	59
2.2.4 Emission d'électrons	62
2.2.5 Influence sur la réponse optique transitoire	65
2.2.6 Séquence de calcul	66
2.2.7 Résultats aux temps courts	67

Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la section efficace d'absorption des AuNR, notée $\sigma_{abs}(\lambda)$, présente un maximum à la longueur d'onde λ_{RPS}^L . A la résonance, le gaz d'électrons du métal absorbe une grande partie de l'énergie lumineuse. Comme le processus d'amortissement dominant est celui des collisions électron-phonon (§1.2.3) et que les phonons sont les porteurs de l'énergie thermique du réseau métallique (§1.2.1), cette énergie va être principalement convertie en chaleur. Ce mécanisme simplifié suffit à illustrer le fait que la réponse *optique* d'un AuNR va naturellement de pair avec une réponse *photo-thermique*. En réalité, la conversion de l'énergie lumineuse en chaleur suit une série d'étapes plus complexes, qui mettent en jeu des échanges

d'énergie entre plusieurs sous-systèmes distincts. L'ensemble du processus est schématisé sur la Fig. 2.1 [10]. Cette figure prend comme origine l'excitation du métal par une impulsion infiniment brève mais le schéma s'applique pour tous les types d'excitation, y compris à onde continue. L'absorption et les échanges d'énergie se produisent alors simultanément. Cependant, pour plus de clarté, nous décrivons ici la réponse impulsionnelle.

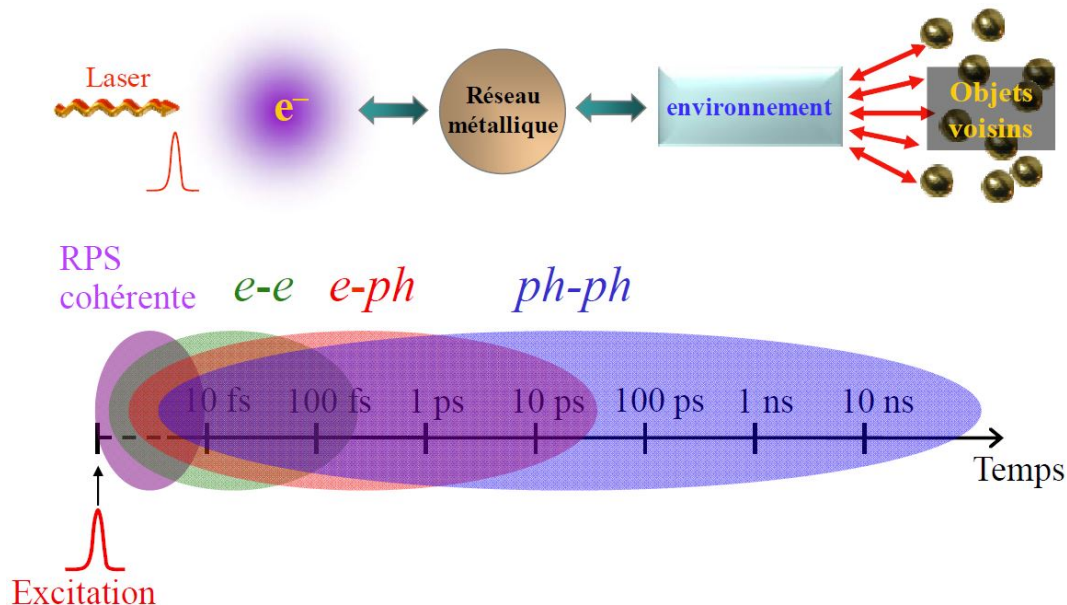


Fig. 2.1 – Schéma des échanges d'énergie se produisant suite à une excitation optique de la RPS d'un AuNR. Echelle log. Reproduit d'après Palpant [68].

Les étapes sont généralement résumées ainsi [10] :

1. L'onde excite une RPS cohérente. Ce phénomène a été décrit en détail au chapitre précédent. La cohérence ne dure que quelques femtosecondes.
2. Les électrons (en nombre limité) qui constituent le plasmon perdent leur cohérence. On obtient des électrons excités (que nous supposons indépendants) tandis que le reste du gaz d'électrons reste à la température initiale. Le gaz d'électrons n'est alors plus thermalisé, c'est-à-dire qu'il est hors équilibre (voir §2.2.2).
3. Les collisions électron-électron ($e-e$) redistribuent l'énergie au sein du gaz d'électrons qui tend à atteindre un nouvel équilibre thermique à une température T_e supérieure à la température initiale. Cela se produit en quelques centaines de femtosecondes.¹
4. Le gaz d'électrons échange de l'énergie avec le réseau métallique par collisions électron-phonon ($e-ph$), augmentant sa température T_l . Les températures des deux sous-systèmes tendent à s'équilibrer en 1–10 ps.
5. Un transfert de chaleur s'opère entre le réseau métallique et le milieu extérieur, principalement par collisions phonon-phonon ($ph-ph$) (diffusion). Le temps caractéristique de retour à l'équilibre de T_l est de l'ordre de la nanoseconde [11].

Les étapes ne sont pas strictement séquentielles. Elles se déroulent simultanément. Cependant, un type d'échange peut parfois être négligé sous certaines conditions. Ce résumé ne présente pas non

¹ Les durées caractéristiques évoquées sont valables pour les nano-objets étudiés ici. Elles peuvent varier selon la nature, la taille et la forme des nanoparticules [10].

plus l'intégralité des échanges possibles. Il exclut notamment l'émission d'électrons du métal vers le milieu extérieur (cf. §2.2.4) et le rayonnement (cf. chapitre 4).

Ce chapitre est dédié au calcul de la dynamique des échanges d'énergie dans le système AuNR-milieu aqueux excité par une impulsion ultrabrève. Nous considérons successivement plusieurs échelles de temps en progressant de la droite vers la gauche sur la Fig. 2.1. En d'autres termes, nous commençons par étudier l'échauffement du métal et de l'eau environnante aux temps longs (≥ 10 ps). Ensuite, nous calculons la réponse aux temps courts (≤ 2 ps) suivant deux approches distinctes : une approche « thermique » (gaz d'électrons thermalisé à tout instant) et une approche plus générale (gaz d'électrons dans un état excité quelconque). C'est cette dernière approche que nous étudierons avec le plus de détails. Nous présenterons notamment l'influence de l'excitation du gaz d'électrons sur la réponse optique transitoire d'un AuNR et sur l'émission d'électrons du métal vers le milieu extérieur. Chaque partie comprendra un modèle propre et, dans la mesure du possible, une mise en perspective par rapport à l'état de l'art.

Certains résultats numériques présentés au paragraphe 2.2 (réponse aux temps courts) font partie d'un manuscrit que nous avons soumis au journal *Physical Review B* en 2016 (accepté).

2.1 Réponse aux temps longs

2.1.1 Echauffement du métal

Nous considérons un AuNR-A individuel de volume V et de section efficace d'absorption σ_{abs} dans l'eau, soumis à une impulsion lumineuse ultrabrève de fluence \mathcal{E}_0 . Nous étudions l'échauffement de l'AuNR et de son environnement proche sur des échelles de temps supérieures à 10 ps. D'après la description des échanges d'énergie faite en introduction, à cette échelle de temps, on peut faire l'hypothèse que la thermalisation $e-ph$ est instantanée ($T_e = T_l$) [92]. Par conséquent, nous étudions dans cette partie uniquement la température du réseau métallique T_l . L'énergie absorbée par l'AuNR est par définition :

$$\mathcal{E}_{abs} = \sigma_{abs} \mathcal{E}_0 \quad (2.1)$$

et l'élévation initiale de température de l'AuNR s'écrit :

$$T_l^0 = \frac{\sigma_{abs} \mathcal{E}_0}{V C_l}, \quad (2.2)$$

où $C_l = 2,49 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ est la capacité thermique du réseau métallique de l'or définie au paragraphe 1.2.1. L'origine des températures est choisie égale à la température initiale du système.

Nous procédons à une application numérique correspondant aux expériences des chapitres 4 et 5. L'orientation de l'AuNR-A est supposée aléatoire. $\sigma_{abs}(\lambda)$ représente donc la section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ moyennée sur toutes les orientations possibles de l'AuNR. L'impulsion laser a une durée $\Delta t = 400$ fs et une intensité crête $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$. Sa fluence est donc $\mathcal{E}_0 \approx I_0 \Delta t = 4 \times 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$. On obtient alors $T_l^0 \approx 644 \text{ K}$. Cette valeur serait triplée pour un AuNR parfaitement aligné avec la polarisation de l'onde incidente (voir §1.4.2). C'est la

preuve qu'en régime ultrabref, T_l^0 peut dépasser le point de fusion de la nanoparticule. Cet effet est renforcé par le fait que le point de fusion dépend de la taille des nanoparticules. L'or massif fond à 1337 K sous une atmosphère, tandis que les nanosphères de rayon $R \approx 5$ nm présentent un point de fusion jusqu'à 200 K plus bas [10].² Cette différence est due à la plus grande proportion d'atomes en surface, lesquels ont une énergie de cohésion plus faible et favorisent la fusion partielle en surface [10]. La situation est encore plus complexe pour les AuNR que la courbure élevée tend à transformer en sphères, même pour des températures très inférieures au point de fusion [93]. La nature mécanique de l'environnement joue aussi un rôle. L'étude complète de la fusion des AuNR sort du cadre de ce travail, c'est pourquoi nous ne retiendrons que trois idées principales :

- En régime ultrabref, une impulsion laser est susceptible d'occasionner une déformation d'un AuNR, même à puissance modérée. Nous en présenterons des preuves expérimentales au chapitre 4. Pour les applications expérimentales où l'on souhaite préserver l'intégrité des AuNR, cela impose une puissance maximale permise.
- La température nécessaire à la déformation est inférieure au point de fusion des AuNR.
- Les résultats de calcul de T_l^0 dépendent fortement (i) de l'hypothèse de thermalisation *e-ph* instantanée et (ii) de l'hypothèse d'impulsion infiniment brève. Nous expliciterons ces dépendances aux paragraphes 2.1.2 et 2.2.5, respectivement.

La transformation par laser des AuNR en nanosphères est parfois souhaitable. Par exemple, le phénomène peut avoir des effets esthétiques, comme l'inscription de motifs colorés par laser dans des polymères dopés en AuNR (Fig. 2.2 (a)) [94]. Il a également des applications en stockage optique de l'information. Zijlstra *et al.* [27] ont exploité à la fois la dépendance en longueur d'onde et en polarisation de la RPS longitudinale des AuNR pour concevoir un système d'écriture et de lecture d'informations à base d'AuNR (Fig. 2.2 (b)). L'opération d'écriture consiste à transformer sélectivement en sphères les AuNR qui sont résonants pour la longueur d'onde et la polarisation choisie. La lecture s'effectue en négatif, en imageant la photoluminescence à deux photons (qui sera définie au chapitre 4) des AuNR restants pour les mêmes valeurs de longueur d'onde et de polarisation. On compte néanmoins des applications photo-thermiques beaucoup plus nombreuses en ce qui concerne le transfert de chaleur vers le milieu extérieur, comme nous l'exposons dans les paragraphes suivants.

2.1.2 Echauffement du milieu

Nous conservons en première approximation les hypothèses du paragraphe précédent, notamment celle de thermalisation instantanée dans le métal. En outre, nous supposons que le système est équivalent à une nanosphère dans l'eau de rayon effectif $R_{eff} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3} = 10,6$ nm. La dynamique des échanges de chaleur métal-eau dans ce cas de figure a été calculée par Baffou & Rigneault [11] comme suit. On note $\kappa_w = 0,60$ W m⁻¹ K⁻¹ la conductivité thermique de l'eau, $\kappa_{Au} = 317$ W m⁻¹ K⁻¹ celle de l'or, $C_w = 4,187 \times 10^6$ J m⁻³ K⁻¹ la capacité thermique de l'eau, $a_w = \kappa_w/C_w$ la diffusivité thermique de l'eau et $a_{Au} = \kappa_{Au}/C_l$ celle de l'or. La conductivité thermique à l'interface or-eau est notée g et exprimée en W m⁻² K⁻². Le système possède une symétrie sphérique. En coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) et temporelle t , on cherche à approcher l'évolution

². Ces températures sont mesurées en régime stationnaire. En régime dynamique, la quantité de chaleur serait un paramètre plus pertinent. En effet, une température égale au point de fusion pendant un temps très court peut être insuffisante pour faire fondre le métal.

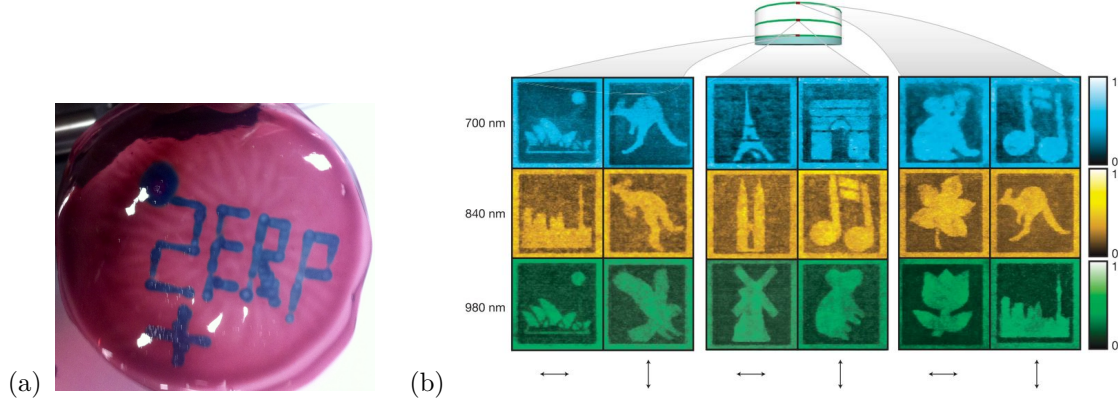


Fig. 2.2 – (a) Motifs colorés induits par la fusion d'AuNR par laser. Gel de PVA dopé en AuNR recouverts de silice. Irradiation par laser femtoseconde à $\lambda = 800$ nm [94]. (b) Écriture et lecture optique en cinq dimensions utilisant la fusion par laser d'AuNR selon la longueur d'onde et la polarisation de l'excitation. Reproduit d'après Zijlstra *et al.* [27].

de $T(r,t)$. Pour cela, on introduit les paramètres sans dimension suivants :

$$\rho = r/R_{eff} , \quad (2.3)$$

$$\tau = a_w t/R_{eff}^2 \approx t/(0,7 \text{ ns}) , \quad (2.4)$$

$$\lambda_K = \frac{\kappa_w}{g R_{eff}} , \quad (2.5)$$

$$(2.6)$$

λ_K étant la longueur de Kapitza normalisée ($g \rightarrow \infty$ correspond à $\lambda_K = 0$). Comme $\kappa_{Au} \gg \kappa_w$ ($\kappa_{Au}/\kappa_w \approx 512$), on suppose que la température dans la nanoparticule est uniforme pendant toute l'évolution du système : $\forall \tau, T(\rho, \tau) = T_l(\tau)$ pour $\rho \leq 1$. L'évolution de $T(\rho, \tau)$ obéit donc au système d'équations suivant [11] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Diffusion dans l'eau (loi de Fourier)} : \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial T(\rho, \tau)}{\partial \rho} \right) \text{ pour } \rho > 1 , \\ \text{Conditions aux limites} : \frac{dT_l(\tau)}{d\tau} = 3 \frac{C_w}{C_l} \frac{\partial T(1, \tau)}{\partial \rho} = -\frac{3C_w}{C_l \lambda_K} [T_l(\tau) - T(1, \tau)] . \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Le système est résolu numériquement par un schéma de différences finies de Runge-Kutta d'ordre 4. Les solutions pour différentes valeurs de λ_K sont reproduites d'après Baffou & Rigneault en Fig. 2.3. La sous-figure (d) révèle que le temps caractéristique de retour à l'équilibre de T_{NP} est de l'ordre de la nanoseconde. Les autres sous-figures montrent que la valeur maximale de la température dans l'eau (atteinte à l'interface eau-or) dépend de la valeur de λ_K , ce qui était attendu puisque ce dernier paramètre est inversement proportionnel à la conductivité d'interface g . La détermination de ce paramètre est un sujet de recherche à part entière [95] qui sort du cadre de ce travail. On peut néanmoins observer que l'effet de ce paramètre semble être minime sur l'enveloppe (le maximum temporel) de $T(\rho, \tau)$ pour $\rho \geq 2$.

Vérifions numériquement cette hypothèse pour l'AuNR-A. Nous suivons la même méthode de calcul avec $R_{eff} = 10,6$ nm et $T_{NP}^0 = 1000$ K dans les cas $g \rightarrow \infty$ puis $g = 130 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [95].

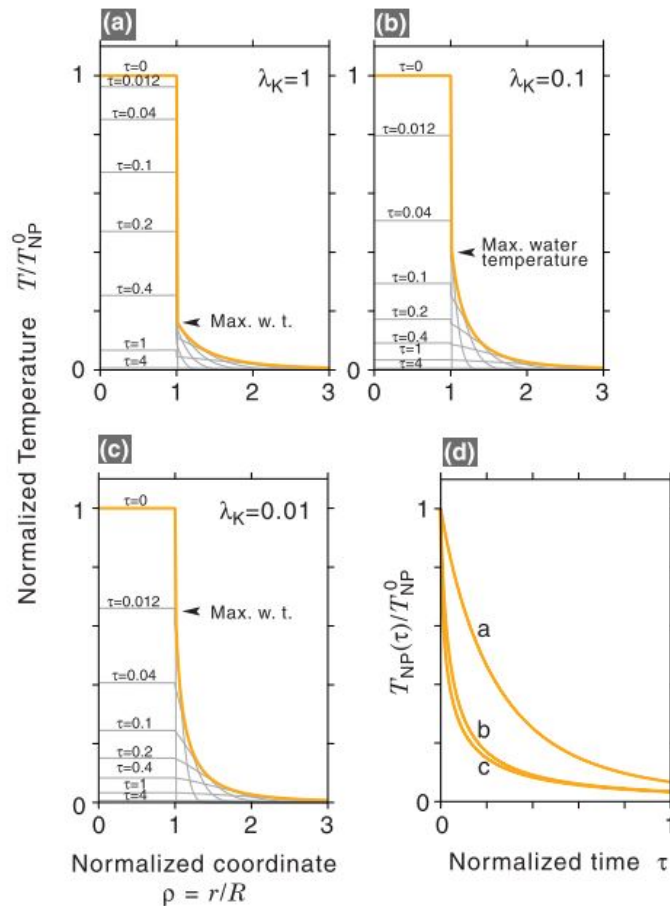


Fig. 2.3 – Enveloppe et évolution de la température aux temps longs pour différentes valeurs de λ_K . Nanosphère d'or dans l'eau, thermalisation $e-ph$ supposée instantanée. $T_{NP} = T_l$. Reproduit d'après Baffou & Rigneault [11].

Les résultats sont présentés en Fig. 2.4. Les deux situations conduisent à un comportement très proche pour $r > 20$ nm. Nous considérerons donc dans la suite que l'échauffement du milieu pour $r > 20$ nm est indépendant de la conductivité d'interface. Cet échauffement est par ailleurs très faible. Nous calculons par exemple dans ces mêmes conditions que $T_{max}(r = 100 \text{ nm}) < 0,2$ K. Ce résultat aura des conséquences sur l'analyse de nos expériences, que nous aborderons au paragraphe 2.1.4.

Avant de nous intéresser aux nombreuses applications de l'effet photo-thermique, il est nécessaire d'apporter aux résultats ci-dessus plusieurs précisions importantes. La première concerne l'hypothèse initiale de thermalisation $e-ph$ instantanée. La thermalisation s'effectue en réalité en une durée ≥ 1 ps. Par conséquent, Baffou & Rigneault démontrent que le raisonnement simplifié ne fournit une bonne approximation de T_l^0 que pour des nanosphères de rayon $R > 50$ nm. Aux petites tailles, l'approximation est plus grossière parce que la diffusion de chaleur vers le milieu extérieur a une dynamique similaire à l'échauffement du métal par thermalisation $e-ph$. A titre d'exemple, pour $R = 5$ nm, T_l^0 est divisée par 2 par rapport à sa valeur dans le modèle simplifié. On ne peut appliquer directement le modèle à l'AuNR-A qui n'est pas sphérique. On peut uniquement estimer que compte tenu de son petit rayon effectif $R_{eff} = 10,6$ nm, mais surtout de sa forme très allongée (rapport d'aspect 6,7), l'AuNR-A irradié atteint une température maximale environ

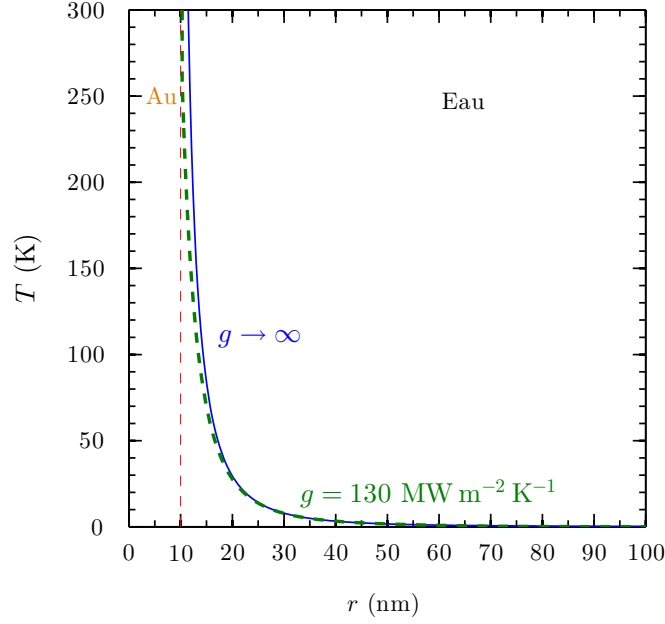


Fig. 2.4 – AuNR-A, calcul de l’enveloppe de la température aux temps longs pour 2 valeurs de g (thermalisation $e-ph$ supposée instantanée, $R_{eff} = 10,6$ nm, $T_l^0 = 1000$ K, $t \in [0 ; 10$ ns]).

1,5 à 2 fois plus faible que celle prévue par le modèle simplifié. Cette différence pourra contribuer à expliquer la stabilité des AuNR-A sous irradiation laser pulsée (voir chapitre 4).

La deuxième concerne l’effet cumulatif d’un grand nombre d’impulsions laser. Jusqu’ici, nous avons considéré la réponse photo-thermique d’un AuNR à une impulsion laser unique. Or, si le système n’a pas le temps de retourner à sa température initiale entre deux impulsions consécutives, alors les impulsions ne peuvent plus être considérées comme indépendantes et la succession d’impulsions peut aboutir à une accumulation d’énergie thermique. C’est ce que Baffou & Rigneault ont formalisé grâce au paramètre de cumul ξ défini par :

$$\xi = f_{rep} R_{eff}^2 \frac{C_l}{\kappa_w} (1 + \lambda_K) , \quad (2.8)$$

où f_{rep} est la fréquence de répétition de la source laser. On fait l’hypothèse que l’irradiation ne cause aucune modification physique ou chimique *irréversible* du système.³ Alors, si $\xi \ll 1$, on peut supposer les impulsions indépendantes. Si $\xi \sim 1$, le système est dans un régime cumulatif. Les impulsions ne sont alors plus indépendantes. L’irradiation aboutit à une accumulation d’énergie thermique. Pour les conditions expérimentales utilisées dans le présent travail, $f_{rep} = 10$ MHz, ce qui implique $\xi < 10^{-2}$. Nous considérerons donc dans toutes les expériences qui suivent qu’en l’absence de changement irréversible, la réponse photo-thermique d’un AuNR-A dans les conditions d’irradiation choisies peut être modélisée par une succession de réponses à des impulsions individuelles indépendantes.

Enfin, il faut noter que l’approche développée ici n’est valable que dans les limites de la loi de Fourier, c’est-à-dire tant que (i) les distances considérées sont supérieures au libre parcours moyen des phonons (environ 1,6 nm dans l’eau [10]) et (ii) les temps considérés sont supérieurs au temps de

3. Par exemple, on suppose que la nanoparticule ne subit pas de déformation photo-thermique.

vie des phonons dans l'eau (environ 1 ps [10]). A des échelles plus petites (en temps ou en espace), la contribution du transport ballistique et le phénomène de raréfaction des phonons obligent à utiliser des méthodes plus précises comme les équations ballistiques diffusives [10, 96]. Cette méthode sort du cadre de notre étude. Néanmoins, nous pouvons déduire de cette remarque que notre approche nous interdit d'estimer les températures atteintes dans l'eau à moins de quelques nanomètres de la surface de la nanoparticule. La condition sur le temps est déjà vérifiée par notre hypothèse initiale qui consistait à n'étudier que l'échauffement aux temps longs ($t \geq 10$ ps).

Ainsi, nous avons calculé selon certaines hypothèses l'échauffement que subit l'environnement d'un AuNR irradié par une impulsion laser ultrabrève. Au paragraphe suivant, nous présentons quelques applications du phénomène.

2.1.3 Applications photo-thermiques dans le domaine biomédical

L'effet photo-thermique des nanoparticules d'or en fait d'excellentes nano-sources de chaleur contrôlées optiquement. L'échauffement localisé du milieu permet de nombreuses applications dans les domaines optique, chimique, médical, environnemental, etc. [39]. Nous en citons ici quelques-unes dans le domaine biomédical. Certaines de ces applications peuvent être combinées avec des effets électroniques ou chimiques, comme par exemple la production de dérivés réactifs de l'oxygène (voir chapitre 5).

Une première catégorie d'applications tire parti de l'échauffement localisé du milieu sans changement de phase. Dans ce domaine, la thérapie photo-thermique du cancer est sans doute celle qui comporte le plus d'enjeux. Elle consiste à introduire des nanoparticules d'or au voisinage de cellules tumorales, puis à les irradier par laser dans la fenêtre optique (voir §1.3.3). Grâce à un échauffement photo-thermique important au voisinage des nanoparticules, les cellules tumorales peuvent être sélectivement détruites. Ce phénomène est connu en cancérologie sous le nom « d'hyperthermie ». Par exemple, des études ont démontré la destruction photothermique de cellules cancéreuses soit par des AuNR [35] soit par des nanocoques d'or *in vitro* et *in vivo* [97].

Une seconde catégorie regroupe les utilisations de la cavitation assistée par plasmon. La cavitation est par définition la formation de nano- ou micro-bulles de vapeur transitoires dans un liquide (en général l'eau). L'effet photothermique en régime ultrabref peut en effet conduire à des échauffements colossaux (plusieurs centaines de kelvin, cf. Fig. 2.4) et très localisés qui peuvent vaporiser le liquide environnant.⁴ En milieu biologique, la cavitation peut tout d'abord servir à perforer localement la membrane des cellules. On réalise ainsi de la nanochirurgie [38]. Cela permet d'introduire du matériel, par exemple les nanoparticules elles-mêmes, à l'intérieur de cellules. Les bulles transitoires peuvent aussi contribuer à détruire des cellules malignes par chocs mécaniques [98].

Enfin, la cavitation assistée par plasmon peut participer à un système d'administration de médicaments plus complexe. Par exemple, Wu *et al.* [99] ont fabriqué des capsules lipidiques (appelées liposomes) contenant des nanocoques d'or et des molécules « modèles » de médicaments. Anderson *et al.* [100] ont réalisé le même type d'objet mais avec des nanosphères. L'irradiation laser de ces objets (800 nm/130 fs dans le premier cas, 532 nm/0,5 ns dans le second) déclenche la

4. La génération d'un plasma au voisinage des nanoparticules d'or peut aussi contribuer à générer de la cavitation [38].

cavitation par effet photo-thermique et les bulles générées induisent des chocs mécaniques suffisants pour ouvrir les capsules. Leur contenu (molécules représentatives de médicaments) est alors libéré. L'objectif visé est dans un premier temps d'encapsuler hermétiquement des médicaments, puis de contrôler leur libération dans une zone ciblée grâce à un faisceau laser. Les objets utilisés dans ces études ont une taille de l'ordre du micromètre donc assez faible pour une utilisation biomédicale future. Les bulles générées par cavitation sont donc de taille nanométrique et sont détectées par des méthodes acoustiques ou optiques (diffusion).

Il est néanmoins possible de travailler avec des capsules « modèles » plus grandes pour réellement observer en lumière blanche les bulles générées par effet photo-thermique. C'est ce que nous avons fait dans l'expérience suivante. Seth *et al.* [101] ont développé une méthode microfluidique de fabrication de liposomes d'une centaine de micromètres de diamètre en milieu aqueux. Le matériel encapsulé peut être modifié à loisir. Nous fabriquons donc des liposomes contenant des nanosphères d'or. Nous observons la suspension obtenue au microscope optique en transmission (Fig. 2.5). Une capsule est irradiée par des impulsions laser focalisées (515 nm/400 fs/10 MHz/70 mW). On note alors la formation de bulles micrométriques (jusqu'à 30 μm de diamètre) et l'ouverture du liposome qui en découle (Fig. 2.5). Ce résultat expérimental, obtenu en collaboration avec le laboratoire PHENIX,⁵ illustre l'effet de cavitation assisté par plasmon.

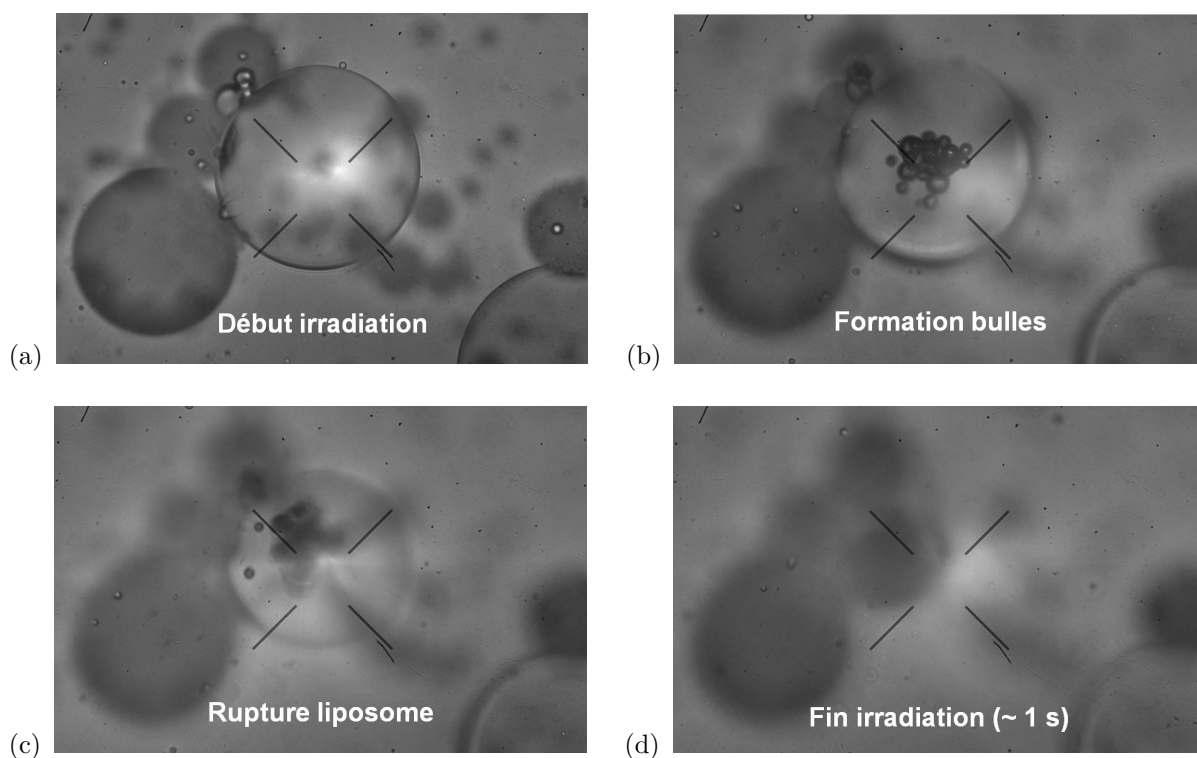


Fig. 2.5 – Formation de bulles et ouverture de liposomes « géants » par effet photo-thermique des nanosphères d'or contenues à l'intérieur. Liposomes (300 μm de diamètre) fabriqués en collaboration avec le laboratoire PHENIX. Impulsions laser focalisées (515 nm/400 fs/10 MHz/70 mW). Microscopie optique en transmission. L'échelle est donnée par les traits du réticule (100 μm).

⁵. *PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux*, Université Pierre et Marie Curie, CNRS, UMR 8234. Les membres ayant participé sont K. Torbensen, A. Seth, A. Abou-Hassan et C. Ménager.

Les applications de l'effet photothermique des nanoparticules d'or sont donc nombreuses et méritent chacune une étude approfondie. Cependant, comme nous le montrerons dans la suite, le régime ultrabref est plus propice à l'étude des phénomènes électroniques et chimiques à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du métal. C'est particulièrement vrai en ce qui concerne l'étude d'AuNR individuels en microscopie optique, comme nous l'exposons au paragraphe suivant.

2.1.4 Comparaison avec le régime continu : limites de la microscopie optique

Nous avons calculé dans les paragraphes précédents l'échauffement photo-thermique d'un AuNR et de son environnement en régime ultrabref. Baffou & Rigneault [11] ont également comparé les résultats au régime continu, c'est-à-dire au profil d'échauffement sous irradiation laser à onde continue. Le passage du laser femtoseconde (réponse impulsionnelle) au laser à onde continue (réponse stationnaire), toutes choses égales par ailleurs, mène à un profil d'échauffement très différent (Fig. 2.6). Qualitativement, l'échauffement est beaucoup moins localisé qu'il ne l'était en régime ultrabref. On peut calculer une première approximation de cet écart en supposant la nanoparticule ponctuelle. Dans ce cas, en régime impulsionnel, l'enveloppe de l'échauffement dans le milieu environnant suit une dépendance spatiale en $1/r^3$. En régime continu, cette dépendance est en $1/r$ [11]. Pour la même puissance moyenne, l'échauffement au voisinage direct de la nanoparticule est également plus faible et indépendant de la conductivité d'interface.

Supposons maintenant que l'on cherche à observer expérimentalement cet échauffement photothermique autour d'un AuNR individuel en microscopie optique. L'expérience doit respecter les contraintes suivantes :

- L'échauffement du métal doit préserver l'intégrité de la nanoparticule pour que l'on ait le temps de faire la mesure. Cela impose une borne supérieure à T_l^0 .
- L'échauffement du milieu doit être au moins de l'ordre de la dizaine de degrés pour être mesurable.
- Pour prendre des mesures résolues spatialement, un point de mesure dans le milieu doit être séparable du point où se trouve la nanoparticule. En microscopie optique, cela signifie que la distance entre ces deux points doit être supérieure ou égale à la limite de diffraction du microscope (~ 300 nm).

Ces conditions peuvent être réunies en régime continu. Par exemple, pour un AuNR-A avec $T_l = 300$ K et $g \rightarrow \infty$, on obtient $T(r = 300 \text{ nm}) = 10$ K. C'est ce qu'ont mis en pratique Ma *et al.* [102] en mesurant l'échauffement autour d'un AuNR individuel dans une membrane lipidique. Leur méthode consiste à choisir des lipides possédant une transition de phase gel-liquide à $T_m \approx 34^\circ\text{C}$. On incorpore à la membrane une molécule fluorescente ayant une affinité supérieure pour la phase liquide. L'échantillon est caractérisé au microscope confocal. L'irradiation d'un AuNR fait apparaître autour de celui-ci une zone fluorescente de 1 à 2 μm de diamètre, dont la frontière extérieure correspond à une température de membrane T_m . Grâce au modèle de la réponse stationnaire, le profil complet d'échauffement peut ensuite être reconstitué. De cette façon, Ma *et al.* ont mesuré l'échauffement autour d'un AuNR en fonction de la polarisation de l'excitation (Fig. 2.7). Le profil obtenu est conforme au modèle du régime continu en intégrant la dépendance en polarisation de la section efficace d'absorption (voir §1.4.2).

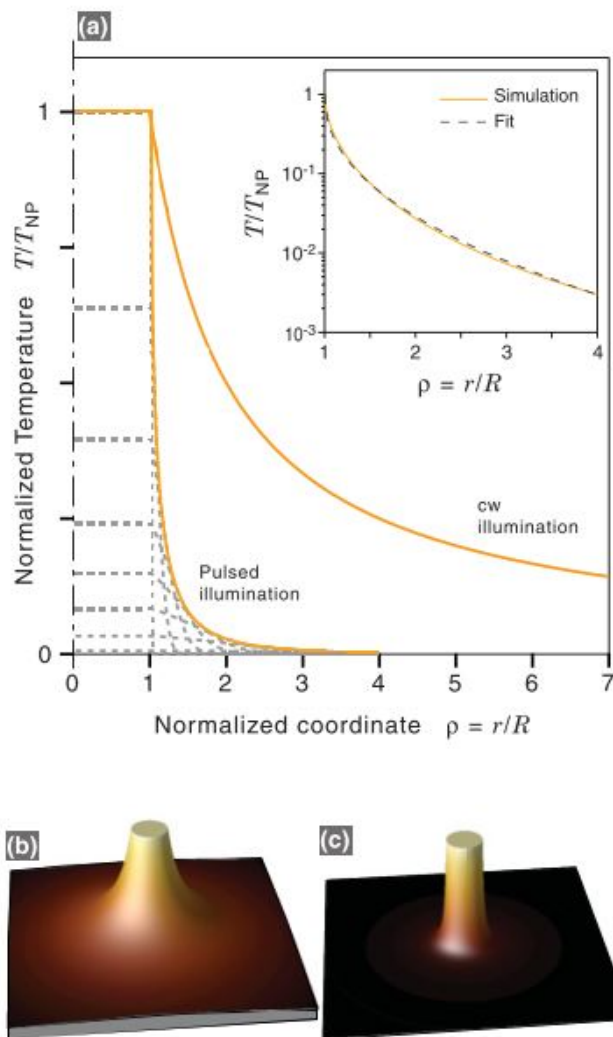


Fig. 2.6 – (a) Comparaison entre le profil d'échauffement stationnaire (laser à onde continue, noté cw) et l'enveloppe de l'évolution de la température en régime impulsionnel. (b), (c) Profils d'échauffement correspondants autour de la nanoparticule, respectivement en régime continu puis impulsionnel. Les échauffements sont normalisés par $T_{NP} = T_l^0$. Reproduit d'après Baffou & Rigneault [11].

Tentons de suivre la même démarche en régime impulsionnel. Sous l'hypothèse de thermalisation instantanée, nous avons calculé (§2.1.2) que pour un échauffement initial $T_l^0 = 1000$ K et $g \geq 130$ MW m⁻² K⁻¹, on obtenait $T_{max}(r = 100$ nm) < 0,2 K, ce qui est trop faible pour être mesuré. Même si l'on prenait en compte la durée de thermalisation dans le métal, le calcul montre qu'une impulsion unique est insuffisante pour produire un échauffement du milieu mesurable en microscopie optique.

On pourrait alors s'intéresser à l'échauffement cumulatif dû à l'irradiation par un grand nombre d'impulsions successives. Une borne supérieure de l'échauffement cumulé dans l'environnement de l'AuNR est alors donnée par la température dans le régime continu pour la même intensité moyenne du laser [11]. Pour $T_l^0 = 1000$ K (ordre de grandeur de la température maximale admissible dans le métal) et une fréquence de répétition $f = 10$ MHz, on calcule alors que la température du métal équivalente en régime continu est $T_{l,eq}^{cw} = 2,2$ K. L'élévation de température dans le milieu

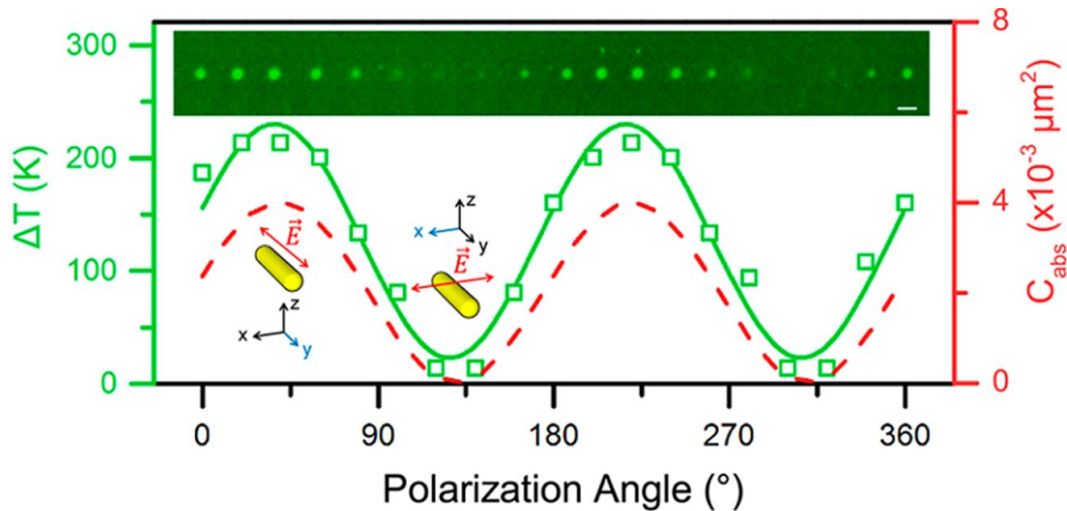


Fig. 2.7 – Échauffement dans une membrane lipidique à la surface d'un AuNR ($20 \times 100 \text{ nm}^2$) en fonction de l'angle de polarisation du laser excitateur (carrés verts). Pointillés rouges : section efficace d'absorption de l'AuNR en fonction de l'angle de polarisation du champ excitateur (simulations DDA). Insert : images de microscopie confocale de la région fondue autour d'un AuNR. Echelle : $2 \mu\text{m}$. Adapté d'après Ma *et al.* [102].

est encore inférieure à cette valeur. Par conséquent, l'effet cumulatif ne permet pas non plus de produire un échauffement mesurable en microscopie optique.

D'un point de vue physique, les résultats de ces calculs nous montrent que le régime impulsif conduit à un échauffement trop localisé et trop important pour être compatible avec des mesures de température résolues spatialement en microscopie optique. Au-delà des calculs, cette incompatibilité vient du fait que les distances en jeu en microscopie optique sont grandes devant les dimensions des objets étudiés. La conclusion peut s'exprimer ainsi : en régime ultrabref, produire un échauffement du milieu à « grande » distance de l'AuNR nécessite un échauffement du métal trop important pour que celui-ci soit laissé intact. Comme les mesures requièrent très souvent d'accumuler un grand nombre d'impulsions, la déformation irréversible des nano-objets est rédhibitoire.

Cette première partie nous a permis de comprendre dans le cas d'un AuNR-A quels phénomènes photo-thermiques aux temps « longs » il est possible d'exploiter. Dans la seconde partie, nous nous concentrerons sur la dynamique des échanges d'énergie dans le système AuNR-environnement aqueux aux temps courts. Cette nouvelle approche est construite à partir d'une méthode de calcul spécifique exposée au paragraphe suivant.

2.2 Réponse aux temps courts

Après avoir étudié l'échauffement du système AuNR-milieu aqueux aux temps longs, nous nous intéressons à la dynamique des échanges d'énergie sur une échelle de temps qui s'étend de 1 fs à 2 ps (temps courts) dans les mêmes conditions. On peut alors négliger le transfert de chaleur entre la nanoparticule et le milieu extérieur [10]. En revanche, la thermalisation *e-ph* que nous avons supposée instantanée aux temps longs sera précisément l'un des phénomènes

étudiés. La particularité de cette étude aux temps courts repose notamment sur l'intensité élevée ($I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$) et la durée relativement grande ($\Delta t = 400 \text{ fs}$) de l'impulsion.

L'AuNR-A considéré est à nouveau soumis à une impulsion laser de durée $\Delta t = 400 \text{ fs}$ et d'énergie de photon $\hbar\omega_{las} = 1,2 \text{ eV}$ ($\lambda = 1030 \text{ nm}$). On suppose que l'AuNR est petit devant la taille du faisceau laser de sorte que le champ *incident* peut être supposé homogène dans tout son volume. En outre, on suppose que l'absorption est linéaire. Cette hypothèse est valable tant que l'intensité crête ne dépasse pas $10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ [43]. La polarisation de l'excitation laser est supposée linéaire et dans la direction de l'axe de l'AuNR afin de maximiser la RPS longitudinale (cf. §1.4.2). L'exaltation de champ local interne qui en résulte atteint son maximum au milieu de l'AuNR (voir Fig. 1.18). Cela induit une absorption plus grande au milieu qu'aux extrémités de l'AuNR. Cela peut conduire à des gradients de température électronique au sein de la nanoparticule. Cependant, le transport de chaleur par des électrons chauds dans l'or s'effectue à une vitesse proche de la vitesse de Fermi $v_F = 1,4 \text{ nm fs}^{-1}$ [103]. L'homogénéisation de la température électronique prend donc environ $24 \text{ fs} \ll \Delta t$. Nous considérerons donc que l'absorption est homogène dans toute la nanoparticule. Cette approximation nous permettra un gain de temps et d'espace mémoire considérable dans les simulations sur ordinateur.

2.2.1 Approche thermique : modèle à deux températures (TTM)

Rappelons que l'irradiation d'un AuNR par une impulsion laser provoque trois principaux processus : ⁶ l'énergie est injectée dans le gaz d'électrons par absorption de photons, les électrons excités distribuent cette énergie par collisions électron-électron ($e-e$) à l'ensemble du gaz électronique et ce dernier transfère simultanément de la chaleur au réseau métallique par collisions électron-phonon ($e-ph$). Ces trois types d'échanges ont lieu en même temps mais avec des temps caractéristiques différents. Par conséquent, le métal est ici séparé en deux sous-systèmes [7] : le réseau métallique à la température T_l et le gaz électronique. L'approche thermique consiste à supposer que ce dernier est à l'équilibre thermique à la température T_e à tout instant t . Autrement dit, nous considérons dans ce premier modèle simplifié que la thermalisation interne au gaz d'électrons est instantanée. Comme le transfert de chaleur vers le milieu extérieur est négligé, l'évolution de T_e et T_l est régie par le modèle à deux températures (*Two-Temperature Model* ou TTM) :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e)(T_e - T_l) + P_{abs}(t) , \quad (2.9)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e)(T_e - T_l) , \quad (2.10)$$

où $P_{abs}(t)$ est la puissance absorbée à l'instant t (qui sera calculée au paragraphe 2.2.5 pour les deux approches), $C_e(T_e)$ et C_l sont les capacités thermiques respectives du gaz d'électrons et du réseau et $G(T_e)$ est la constante de couplage électron-phonon. Contrairement à C_l qui est à nouveau supposée constante ($C_l = 2.49 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour l'or [63]), C_e et G subissent des variations dues aux fortes températures électroniques qui doivent être prises en compte. Cet effet a été traité dans le cas de C_e au chapitre 1 (§1.1.2). De façon analogue, à cause de la participation accrue des électrons d aux collisions $e-ph$, on calcule par exemple que pour $k_B T_e = 1 \text{ eV}$, G atteint près de six fois sa valeur à température ambiante ($G_0 = 2.5 \times 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ [43,60]). Les variations de G en fonction de T_e sont représentées en Fig. 2.8. Par conséquent, nous utiliserons ici les valeurs de

6. Nous négligeons la durée de décohérence de la RPS qui ne vaut que quelques femtosecondes.

$C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ que Lin *et al.* [44] ont calculé en tenant compte des électrons d dans l'évaluation de la densité d'états électroniques. Nous incluons dans le modèle la possibilité d'émission d'électrons du métal vers l'environnement (cf. §2.2.4).

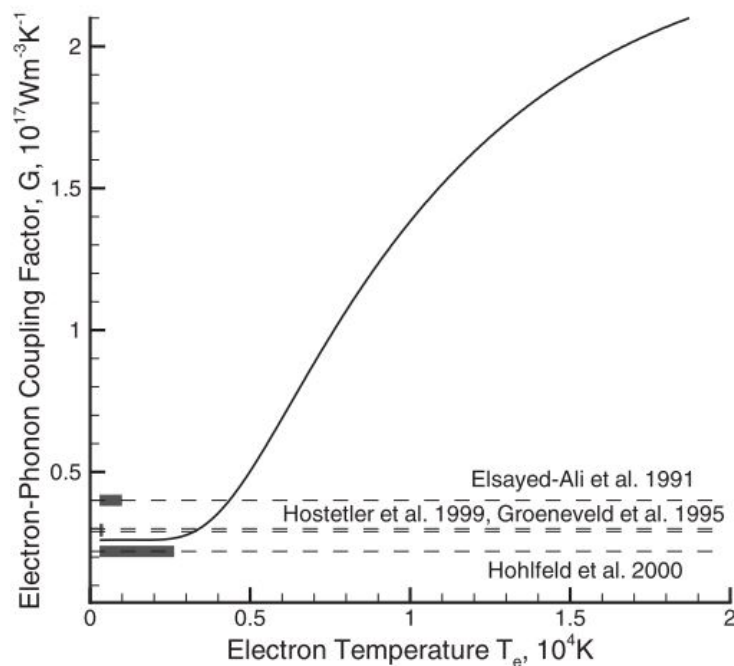


Fig. 2.8 – Constante de couplage électron-phonon de l'or, notée G , en fonction de la température électronique. Trait plein : calcul avec la densité d'états électroniques ρ_{tot} (Fig. 1.3). Pointillés : approximations constantes usuelles. Reproduit d'après Lin *et al.* [44].

Ce modèle est toujours extrêmement utilisé (le plus souvent avec G constante) pour calculer la dynamique des échanges énergétiques aux temps courts dans des nanoparticules d'or [7, 38], que ce soit sous cette forme ou via sa variante à trois températures (en incluant le transfert de chaleur vers le milieu extérieur). Il est même parfois employé sur des échelles de temps de l'ordre de la femtoseconde [37], ce qui peut conduire à des erreurs importantes comme nous le montrerons tout au long de ce chapitre. Les résultats du TTM seront présentés à la fin du chapitre en même temps que ceux du modèle plus général exposé ci-dessous.

2.2.2 Approche générale : équation de Boltzmann

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté un modèle simplifié et facile à implémenter en supposant que le gaz d'électrons du métal était à l'équilibre thermique à tout instant t . Toutefois, la dynamique des électrons en régime subpicoseconde nécessite une description plus précise de leur distribution en énergie [10, 104]. Pour effectuer une comparaison avec le TTM, nous développons dans la suite de ce chapitre un modèle dit « athermal »,⁷ c'est-à-dire que nous abandonnons l'hypothèse qu'une température électronique peut être définie à tout instant dans le métal. Cette

7. Malgré son appellation, ce modèle permet aussi de rendre compte d'une distribution thermique (Fermi-Dirac), celle-ci n'étant qu'un cas particulier de la distribution électronique f . Néanmoins, dans nos conditions l'émission d'électrons ne permet pas d'atteindre un tel régime d'équilibre interne (cf. §2.2.4 et §2.2.7).

approche plus générale repose sur l'étude de la fonction de distribution électronique dans le métal $f(E)$, où E est le niveau d'énergie électronique. Dans le cas général, l'évolution de $f(E)$ est régie par l'équation de Boltzmann [12, 105]. Elle inclut, pour chaque niveau d'énergie électronique E , les trois opérateurs susceptibles de modifier $f(E)$: les collisions $e-e$, les collisions $e-ph$ et l'absorption de photons (supposée homogène). Elle s'écrit :

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-e} + \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-ph} + \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{abs}. \quad (2.11)$$

Les différents termes de l'équation seront explicités au paragraphe suivant. On suppose que les phonons sont à l'équilibre thermique à tout instant. Leur température T_l suit l'équation de la chaleur, qui n'est autre que la seconde équation du TTM adaptée au cas général :

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = - \int_0^{E_c} \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-ph} E \rho(E) dE, \quad (2.12)$$

où $\rho(E)$ est la densité d'états électroniques théorique définie au chapitre 1 (§1.1.2). Ce type d'approche, plus fin que le TTM, est aujourd'hui utilisé pour modéliser la dynamique électronique et celle des échanges électron-phonon dans des nanoparticules métalliques aux temps très courts [64, 105]. Pour notre étude, en plus de permettre un caractère athermal de la distribution électronique, ce modèle apportera une nouvelle modélisation de l'émission d'électrons (cf. §2.2.4).

2.2.3 Calcul approché des termes de l'équation de Boltzmann

Guillet [58] a dressé un bilan des principales techniques de résolution de l'équation de Boltzmann dans les métaux nobles. En résumé, on distingue traditionnellement une approche simplifiée (valable dans un régime de faibles perturbations) et une approche plus exacte dont la validité est plus large. La première, introduite par Fann *et al.* [12], repose sur la séparation du gaz électronique en une fraction athermale minoritaire et une fraction thermalisée plus importante qui agit comme réservoir à la température T_e . L'ensemble de la dynamique électronique est alors traité dans l'approximation du temps de relaxation [106] ou encore selon la théorie de Landau des liquides de Fermi [58] pour les collisions $e-e$. Dans ce modèle simplifié, on considère que seuls les électrons appartenant à la fraction thermalisée peuvent absorber des photons, ce qui interdit l'absorption successive de plusieurs photons (nous montrerons au paragraphe 2.2.4 pourquoi cette remarque est importante). Cette méthode présente néanmoins l'avantage de mettre en évidence qualitativement la plupart des phénomènes physiques en jeu dans le régime ultrabref. Elle s'implémente facilement [58] par la méthode d'Euler. Cependant, elle n'est pas adaptée aux conditions d'irradiation⁸ qui nous intéressent ici. En particulier, les impulsions utilisées sont intenses et le métal s'en trouve fortement perturbé. On vérifie qu'une implémentation calquée sur Guillet [58] conduit à une divergence des résultats avec des valeurs de $f(E)$ supérieures à 1. L'hypothèse des faibles perturbations est donc inadaptée.

La seconde méthode, plus complète, a été développée en premier lieu par Sun *et al.* [13]. Elle consiste à calculer une expression plus réaliste des taux de diffusion $\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-ph}$ et $\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-e}$.

8. $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$, $\hbar \omega_{las} = 1,2 \text{ eV}$, $\Delta t = 400 \text{ fs}$, $\sigma_{abs} \sim 10^4 \text{ nm}^2$.

Le calcul de $\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t}\right)_{e-ph}$ pour un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 consiste à intégrer sur tous les vecteurs d'onde possibles \mathbf{q} des phonons la probabilité que l'électron absorbe ou émette un phonon de vecteur d'onde $\pm\mathbf{q}$. L'intégration se fait sur un espace à une dimension, ce qui est rapide numériquement. En revanche, le calcul de $\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t}\right)_{e-e}$ est beaucoup plus gourmand en temps. Ce terme comptabilise tous les processus de diffusion entre un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 et un électron de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 , pour tous les vecteurs d'onde échangés possibles \mathbf{q} . Le calcul nécessite donc d'intégrer sur un espace à deux dimensions (par exemple, \mathbf{k}_2 et \mathbf{q}) [58]. C'est pourquoi, nous utiliserons ici une forme approchée des termes de l'équation de Boltzmann d'après Grua *et al.* [43]. Les expressions présentées ci-dessous ont été développées à l'origine pour des impulsions picoseconde, et leur validité a été démontrée par comparaison avec la résolution complète de l'équation de Boltzmann [43].

Pour commencer, les collisions *e-ph* comprennent l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée de phonons. Dans l'approximation du potentiel de déformation [59], en considérant que l'énergie de l'électron est grande devant celle du phonon et que $T_l > T_D$ (voir §1.2.1), on peut écrire le taux de diffusion *e-ph* sous la forme approchée [43] :

$$\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t}\right)_{e-ph} \approx \frac{C_{e-ph}}{\sqrt{E}} \frac{\partial}{\partial E} \left(f(E) [1 - f(E)] + k_B T_l \frac{\partial f}{\partial E} \right), \quad (2.13)$$

où

$$C_{e-ph} = \frac{\pi^2 \hbar^3 G(T_e^*)}{\sqrt{2} k_B m_e^{3/2}} \quad (2.14)$$

et G est la constante de couplage *e-ph* calculée par Lin *et al.* [44] (*idem* §2.2.1). La température électronique n'étant pas définie, nous utilisons à la place une température électronique effective T_e^* définie par :

$$k_B T_e^* = \frac{1}{f(0)} \int_0^{E_c} f(E') [1 - f(E')] dE', \quad (2.15)$$

où E_c est l'énergie critique à partir de laquelle les électrons sont éjectés du métal vers le milieu environnant (travail de sortie du métal dans l'eau).

Contrairement aux collisions *e-ph*, les collisions *e-e* mettent en jeu un échange d'énergie pouvant atteindre $E_c - E_F$. Néanmoins, en considérant que ce type d'événement est rare relativement à l'ensemble des collisions, Grua *et al.* écrivent l'opérateur sous une forme approchée par analogie avec l'opérateur *e-ph* [43] :

$$\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t}\right)_{e-e} \approx \frac{f(0) C_{e-e}}{\sqrt{E}} \frac{\partial}{\partial E} \left(f(E) [1 - f(E)] + k_B T_e^* \frac{\partial f}{\partial E} \right), \quad (2.16)$$

cette forme dérivée étant valable tant que le temps caractéristique d'évolution de la fonction de distribution est grand devant le temps de collision *e-e* (voir ci-dessous). Dans cette expression, le

paramètre C_{e-e} est donné par :

$$C_{e-e} = \alpha_{e-e} \frac{\sqrt{2} n_e h^3}{16 \pi m_e^{3/2} f(0)} \left\langle \frac{1}{\tau_{e-e}} \right\rangle, \quad (2.17)$$

où α_{e-e} est un paramètre ajustable sans dimension de l'ordre de l'unité et

$$\left\langle \frac{1}{\tau_{e-e}} \right\rangle = \frac{\int_0^{E_c} \frac{f(E') [1 - f(E')]}{\tau_{e-e}(E')} dE'}{\int_0^{E_c} f(E') [1 - f(E')] dE'} \quad (2.18)$$

est la fréquence moyenne de collisions $e-e$. Grua *et al.* ont démontré dans la même étude que les variations de α_{e-e} (au sein d'un seul ordre de grandeur) ont peu d'influence sur la réponse électronique globale du métal. Nous fixons donc $\alpha_{e-e} = 1$. D'après la théorie de Landau des liquides de Fermi, on a [105] :

$$\tau_{e-e}(E) = \tau_0 \frac{E_F^2}{(E - E_F)^2}, \quad (2.19)$$

où $\tau_0 = 0,8$ fs pour l'or [105].

Calculons à présent le terme d'absorption. Comme évoqué plus haut, nous ne considérons que l'absorption linéaire. L'énergie de photon du laser $\hbar \omega_{las} = 1,2$ eV étant inférieure au seuil interbande de l'or ($E_{ib} = 1,8$ eV autour du point X de la zone de Brillouin, cf. §1.2.2), l'absorption de photons est limitée aux transitions *intra-bandes* au sein de la bande de conduction. L'absorption d'un photon par un électron doit être assistée par une autre particule (électron ou phonon) pour respecter la relation de dispersion de la bande de conduction [58]. Néanmoins, comme le vecteur d'onde du photon est petit devant celui des phonons, et que son énergie est *a contrario* grande devant celle des phonons, on peut décrire l'interaction électron-*photon* d'une manière simplifiée en ne prenant en compte que la conservation de l'énergie [43]. L'opérateur absorption au niveau d'énergie E comprend alors quatre processus : l'absorption et l'émission stimulée d'un photon entre les états d'énergie E et $E \pm \hbar \omega_{las}$. Il peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{abs} = \frac{P_{abs}(t)}{K} df_{abs}(E), \quad (2.20)$$

où, d'une part, K est un paramètre de normalisation (que nous déterminerons) et d'autre part, $df_{abs}(E)$ comptabilise les quatre processus énumérés ci-dessus [43] :

$$df_{abs}(E) = k_a^+(E) + k_{em}^+(E) + k_a^-(E) + k_{em}^-(E). \quad (2.21)$$

Dans cette expression, chaque terme représente la probabilité de l'un de ces processus (a pour absorption, em pour émission stimulée), noté (+) ou (-) selon qu'il contribue à augmenter ou à diminuer le taux d'occupation électronique au niveau d'énergie E (i.e., $f(E)$). En négligeant la variation de la densité d'états électroniques entre E et $E \pm \hbar \omega_{las}$, ces probabilités sont déterminées

par le principe de Pauli [43] :

$$k_a^+(E) = f(E - \hbar\omega_{las}) [1 - f(E)] , \quad (2.22)$$

$$k_{em}^+(E) = f(E + \hbar\omega_{las}) [1 - f(E)] , \quad (2.23)$$

$$k_a^-(E) = -f(E) [1 - f(E + \hbar\omega_{las})] , \quad (2.24)$$

$$k_{em}^-(E) = -f(E) [1 - f(E - \hbar\omega_{las})] . \quad (2.25)$$

On en déduit

$$df_{abs}(E) = f(E - \hbar\omega_{las}) - 2f(E) + f(E + \hbar\omega_{las}) . \quad (2.26)$$

La conservation de l'énergie pour l'ensemble des interactions électron-*photon* s'écrit :

$$P_{abs}(t) = \int_0^{E_c} \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{abs} E \rho(E) dE , \quad (2.27)$$

ce qui donne :

$$K = \int_0^{E_c} df_{abs} E \rho(E) dE . \quad (2.28)$$

Cette forme d'opérateur modélise entre autres l'absorption de photons par des électrons précédemment excités. En d'autres termes, dans ce modèle général, les électrons peuvent absorber plusieurs photons successivement selon le schéma présenté en Fig. 2.9 (a). C'est l'une des différences avec l'approche des faibles perturbations [58], dans laquelle seuls des électrons thermalisés d'énergie $E < E_F$ pouvaient absorber un photon, ce qui imposait une borne supérieure à l'énergie des électrons (Fig. 2.9 (b)). Ici, malgré l'hypothèse d'absorption linéaire uniquement, une fraction des électrons peut finalement atteindre $E = E_c$ et être émis vers le milieu extérieur même si $E_c - E_F > 3\hbar\omega_{las}$. C'est ce que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

2.2.4 Emission d'électrons

Nous cherchons à présent à calculer l'émission d'électrons du métal vers le milieu extérieur (l'eau). Un électron est éjecté de l'AuNR si son énergie E dépasse l'énergie critique E_c . C'est l'équivalent du travail de sortie du métal (exprimé en eV) dans le cas où le milieu extérieur est de l'eau ($E_c - E_F = 3,72$ eV). Il peut atteindre cette énergie de deux manières : par absorption d'un photon (photoémission) ou thermiquement (émission thermionique). Selon le modèle choisi (TTM ou athermal), la modélisation de ces processus est différente.

Le TTM ne permet de traiter le gaz électronique que dans son ensemble, notamment par sa température bien définie T_e . On doit donc calculer l'émission thermionique de façon analogue, selon le modèle typiquement utilisé pour les métaux massifs : la loi de Richardson [107]. Cette loi permet de calculer de façon statistique la densité de courant thermionique à l'interface métal-eau

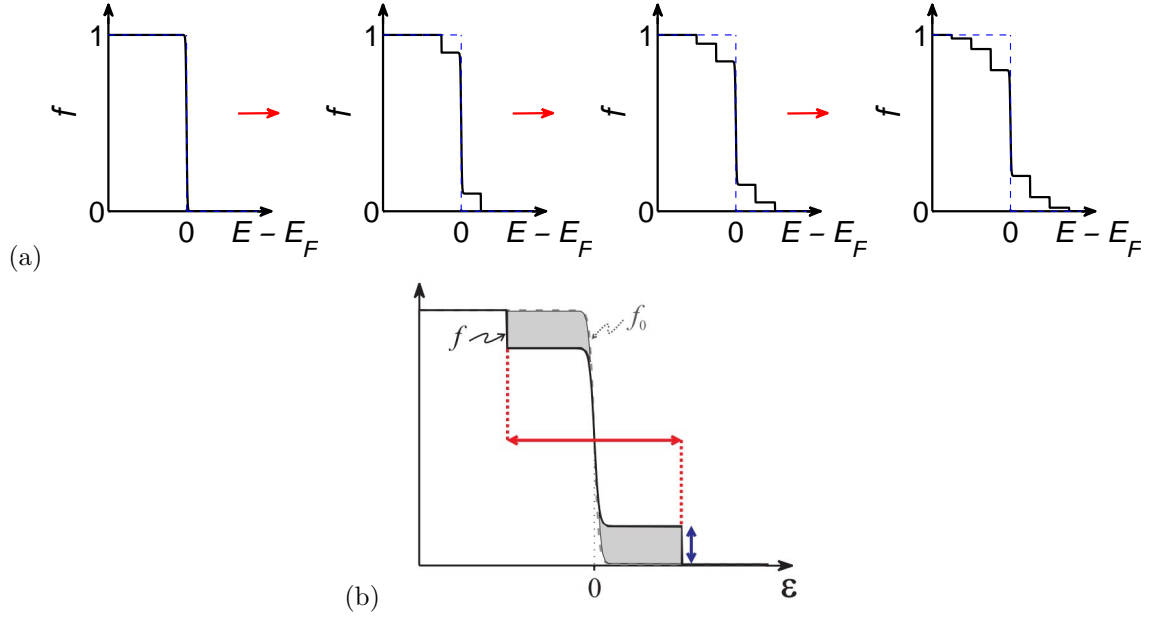


Fig. 2.9 – Schéma simplifié de l'absorption de photons par les électrons de l'or selon le modèle athermal. (a) Modèle complet permettant l'absorption successive de plusieurs photons, (b) régime des faibles perturbations d'après Y. Guillet [58]. f_0 représente la courbe initiale de la fonction f (statistique de Fermi-Dirac). La double flèche rouge couvre une gamme d'énergie d'amplitude $2\hbar\omega_{las}$.

en fonction de la température électronique du métal [107] :

$$J_0(T_e) = -AT_e^2 \exp\left(\frac{-(E_c - E_F)}{k_B T_e}\right), \quad (2.29)$$

où $A = 120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$. Pour le calcul de la photoémission, nous continuons à supposer une absorption linéaire. Comme $\hbar\omega_{las} < E_c - E_F$, à température électronique nulle, la photoémission est nulle. Cependant, à température non nulle, la distribution électronique est non nulle jusqu'à l'intervalle $[E_c - \hbar\omega_{las}; E_c]$. Les électrons chauds peuvent donc être émis par absorption d'un photon. On parle alors de photoémission thermo-assistée, qui peut être modélisée dans le cadre de la théorie de Fowler-Dubridge généralisée [108, 109]. La densité de courant de photoémission (à un photon) à l'interface métal-eau est alors calculée à partir de la température électronique et d'un « facteur statistique » dépendant du rapport $\frac{\hbar\omega_{las} - (E_c - E_F)}{k_B T_e}$:

$$J_1(T_e) = -a_1 \left(\frac{e}{\hbar\omega_{las}}\right) A I(t) T_e^2 F\left(\frac{\hbar\omega_{las} - (E_c - E_F)}{k_B T_e}\right), \quad (2.30)$$

où a_1 est un coefficient dépendant du métal ($a_1 = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ A}^{-1}$ pour l'or [110]), e la charge élémentaire, F la fonction de Fowler (voir annexe A) et $I(t)$ l'intensité laser à l'instant t définie par (profil gaussien) :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{4 \ln(2) t^2}{\Delta t^2}\right). \quad (2.31)$$

Plusieurs remarques sont nécessaires. Tout d'abord, le TTM ne permet de calculer que des grandeurs par unité de *surface*. Cela s'explique par le fait que les lois utilisées ont été développées à l'origine pour le métal massif. Pour la même raison, les lois ne prévoient pas d'ajustement de la densité électronique due aux pertes par émission (la fraction d'électrons émis est négligée). Or, dans certains conditions, l'irradiation de nanoparticules d'or peut conduire à l'émission de la majorité des électrons de conduction [43]. Le seul moyen de tenir compte des pertes par émission, dans les hypothèses du TTM, serait de calculer les pertes énergétiques et d'ajuster T_e en fonction. Non seulement cela ne permettrait pas de diminuer la densité électronique, mais en outre, ce serait contraire au fait que seuls les électrons d'énergie $E > E_c$ sont affectés par l'émission. C'est pourquoi l'approche thermique ne peut rendre compte de l'émission que de façon très approximative. Nous confirmerons ces remarques par une analyse comparée des résultats des deux modèles.

A l'inverse, le modèle athermal permet de rendre compte des processus d'émission de façon plus détaillée et cohérente grâce à la variable supplémentaire que constitue le niveau d'énergie électronique E . Dans le cadre de ce modèle, l'émission d'électrons est divisée en trois processus distincts : la photoémission, l'émission thermionique par collisions $e-e$ et l'émission thermionique par collisions $e-ph$. Chaque effet i découle de l'opérateur correspondant dans l'équation de Boltzmann. Plus précisément, d'après Grua *et al.* [43], chacun des trois effets cause une variation de la densité électronique n_e donnée par :

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_i = \int_0^{E_c} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_i \rho(E) dE . \quad (2.32)$$

En ce qui concerne la photoémission, en négligeant les variations de la densité d'états électroniques, on obtient d'après (2.20) :

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{phot} = -\rho(E_F) \frac{P_{abs}(t)}{K} \int_{E_c - \hbar\omega_{las}}^{E_c} f(E) dE . \quad (2.33)$$

Les contributions à l'émission thermionique, quant à elles, sont obtenues d'après les expressions (2.13) et (2.16) [43] :

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{th,ph} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} C_{e-ph} k_B T_l \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{E=E_c} , \quad (2.34)$$

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{th,e} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} C_{e-e} k_B T_e^* \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{E=E_c} , \quad (2.35)$$

en imposant $f(E_c) = 0$. Nous complétons ce modèle en imposant $f(E) = 0$ pour $E \geq E_c$ à chaque instant. Ainsi, l'approche athermale consiste à modéliser l'émission d'électrons d'une manière fondamentalement différente du TTM. Premièrement, l'émission est calculée par unité de *volume* et supposée homogène dans tout l'AuNR. Cette démarche est adaptée à l'AuNR-A car son épaisseur est inférieure à l'épaisseur de peau et au libre parcours moyen des électrons [58]. Deuxièmement, grâce à des opérateurs de collision distincts, les effets thermioniques dus aux collisions $e-e$ et $e-ph$ peuvent être calculés séparément. Ensuite, chaque émission thermionique est proportionnelle au produit de deux termes : l'énergie thermique de l'ensemble des phonons (respectivement, l'énergie thermique effective de l'ensemble des électrons) et la dérivée de la fonction de distribution en

$E = E_c$. Cette dernière est spécifique au niveau d'énergie $E = E_c$. On peut faire une observation similaire pour la photoémission : elle ne dépend que de la distribution électronique dans l'intervalle d'énergie $[E_c - \hbar\omega_{las}; E_c]$. Autrement dit, les calculs d'émission dépendent spécifiquement de la population proche du niveau d'énergie E_c et pas seulement de valeurs moyennes comme c'était le cas pour le TTM. Enfin, dans le modèle athermal, les électrons d'énergie $E \geq E_c$ sont considérés comme étant instantanément éjectés du métal en imposant $f(E) = 0$ pour $E \geq E_c$ après chaque pas de temps de la résolution de l'équation de Boltzmann. En conclusion, contrairement au TTM, le modèle athermal fournit une approche bien plus complète et cohérente de l'émission d'électrons et permet de tenir compte de la diminution de densité électronique en ajustant directement la fonction de distribution.

2.2.5 Influence sur la réponse optique transitoire

Pour calculer la réponse aux temps longs, nous avons fait l'hypothèse d'une impulsion infiniment brève (cf. §2.1.1). Or, en considérant une impulsion de durée $\Delta t = 400$ fs, l'absorption de l'impulsion et l'évolution des propriétés du métal sont simultanées (cf. introduction de ce chapitre). Cette hypothèse n'est donc plus valable aux temps courts. Comme nous l'avons montré au chapitre 1 (§1.2), la fonction diélectrique de l'or dépend directement de l'état d'excitation du gaz électronique (via f) ainsi que de la température du réseau métallique (via T_l). Par conséquent, on ne saurait calculer la réponse aux temps courts sans prendre en compte les modifications transitoires des propriétés optiques de l'AuNR. Le calcul de $\{f(E, t), T_l(t)\}$ (ou $\{T_e(t), T_l(t)\}$ dans le TTM) doit donc être suivi d'une mise à jour de $\varepsilon(\omega, t)$, puis de $P_{abs}(t)$.

On procède de la manière suivante. Dans le cas du TTM, on définit $f(E, t)$ comme la distribution de Fermi-Dirac à la température $T_e(t)$. La suite du calcul est ainsi commune aux deux modèles (TTM et athermal). Suivant la méthode détaillée au paragraphe 1.2, on commence par calculer $\varepsilon_2^{ib}(\omega, t)$ autour du point L de la zone de Brillouin (rappelons que les transitions autour de ce point constituent la principale contribution à la réponse optique transitoire ultrarapide de l'or [58, 64]). On obtient ensuite $\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega, t) = \varepsilon_2^{ib}(\omega, t) - \varepsilon_2^{ib}(\omega, 0)$. Grâce aux relations de Kramers-Kronig, on en déduit $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega, t)$ puis $\varepsilon_1^{ib}(\omega, t) = \varepsilon_1^{ib}(\omega, 0) + \Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega, t)$. On calcule la partie intrabande en actualisant $\Gamma_{e-ph}(\omega, t)$ et $\Gamma_{e-e}(\omega, t)$. Le premier dépend de façon explicite de f et de T_l . Le calcul est donc immédiat. En revanche, le second ne possède une expression simple que pour une température T_e définie. Dans le modèle athermal, on utilise donc une expression approchée de Γ_{e-e} exprimée en fonction de la température électronique effective :

$$\Gamma_{e-e}(\omega, t) = \frac{(k_B T_e^*)^2}{\hbar^2 \omega_p} \left[1 + \left(\frac{\hbar \omega}{2 \pi k_B T_e^*} \right)^2 \right]. \quad (2.36)$$

Une fois les taux de diffusion calculés, on les intègre au modèle de Drude pour obtenir $\chi^D(\omega, t)$ (voir §1.2). On en déduit $\varepsilon(\omega, t) = \varepsilon^{ib}(\omega, t) + \chi^D(\omega, t)$.

La fonction diélectrique actualisée est ensuite intégrée à la simulation de la réponse optique de l'AuNR. On utilise pour cette simulation la BEM (cf. §1.4.3). D'après les résultats du paragraphe §1.4.3, la résonance de l'AuNR-A « moyen » ($\lambda_{RPS}^L = 1085$ nm) n'est pas tout à fait accordée avec la longueur d'onde de l'excitation ($\lambda = 1030$ nm). Plutôt que de considérer ce nano-objet moyen, nous simulons ici un AuNR de rapport d'aspect 6,7. La résonance est ainsi presque accordée

($\lambda_{RPS}^L = 1050$ nm) et la réponse sera maximale. Ce n'est pas le nano-objet le plus représentatif de la suspension d'AuNR-A expérimentale, mais compte tenu de la dispersion de taille, ce type d'objet est malgré tout présent en grand nombre dans la suspension. Ce choix permet d'une part, de calculer le seuil de puissance laser d'un effet choisi (voir chapitre 3) et d'autre part, de comparer plus facilement les résultats à d'autres travaux, ceux-ci mettant généralement en jeu une irradiation près de la résonance [38, 50].

La simulation BEM permet d'obtenir la section efficace d'absorption de l'AuNR à l'instant t pour l'énergie de photon considérée. Elle est notée $\sigma_{abs}(\omega_{las}, t)$. On en déduit

$$P_{abs}(t) = \frac{\sigma_{abs}(\omega_{las}, t) I(t)}{V}, \quad (2.37)$$

où $I(t)$ est à nouveau l'intensité instantanée du laser et V le volume de l'AuNR. $P_{abs}(t)$ est finalement (ré-)injectée dans le calcul de la dynamique des échanges d'énergie (équations (2.9) et (2.10) pour le TTM, équation de Boltzmann pour le modèle athermal).

2.2.6 Séquence de calcul

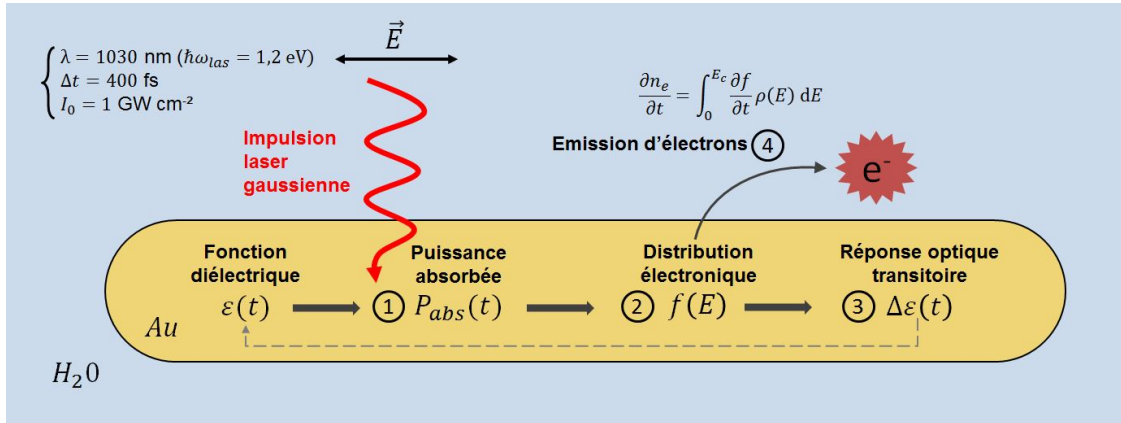


Fig. 2.10 – Schéma des étapes de calcul de la réponse aux temps courts. Les grandeurs et les paramètres sont définis dans le texte.

La Fig. 2.10 résume les étapes de calcul et les paramètres d'entrée de la simulation aux temps courts. Le TTM est implémenté dans le logiciel MATLAB en utilisant comme schéma numérique la méthode d'Euler. Nous utilisons le même logiciel pour le modèle athermal, mais nous construisons pour ce dernier un autre schéma numérique. En effet, la publication dont est tirée la majeure partie du modèle [43] ne précise pas de schéma numérique. Après avoir constaté la divergence d'un schéma numérique explicite simple (méthode d'Euler), un schéma aux différences finies implicite centré a été spécialement programmé (voir annexe B). Celui-ci permet de résoudre de façon approchée l'équation de Boltzmann. Les autres grandeurs sont ensuite calculées explicitement (méthode d'Euler). Les résultats présentés dans le paragraphe suivant sont obtenus en moins de 36h sur un ordinateur unique.

2.2.7 Résultats aux temps courts

Réponse électronique

Analysons tout d'abord la dynamique du gaz électronique en réponse à une impulsion selon le modèle athermal. La Fig. 2.11 représente l'évolution de $f(E, t)$ dans le modèle athermal pour $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$. On distingue trois phases successives. Premièrement, pendant quelques centaines de femtosecondes, $f(E)$ est fortement athermale, ce qui est en accord avec la littérature [10]. L'insert confirme que le modèle permet l'absorption successive de plusieurs photons (même sous l'hypothèse d'absorption linéaire). Cela induit un remplissage partiel des niveaux d'énergie proches de E_c dès cette première phase athermale. Deuxièmement, pour $t > 0$, la distribution électronique devient presque thermique (statistique de Fermi-Dirac) sauf pour $E > E_c$ où $f(E) = 0$. Troisièmement, pour $t > 500 \text{ fs}$, i.e. après la fin de l'absorption de l'impulsion, le gaz d'électrons refroidit (transfert de chaleur $e-ph$). Ces résultats sont qualitativement très proches de ceux obtenus par Wu *et al.* [111] dans des conditions similaires par résolution complète de l'équation de Boltzmann (Fig. 2.11 (b)). En échelle semi-log, on observe en effet un tracé en escalier dans les deux cas jusqu'à $\approx 100 \text{ fs}$. En outre, le caractère athermal n'est presque plus visible au bout de 1 ps dans les deux cas.

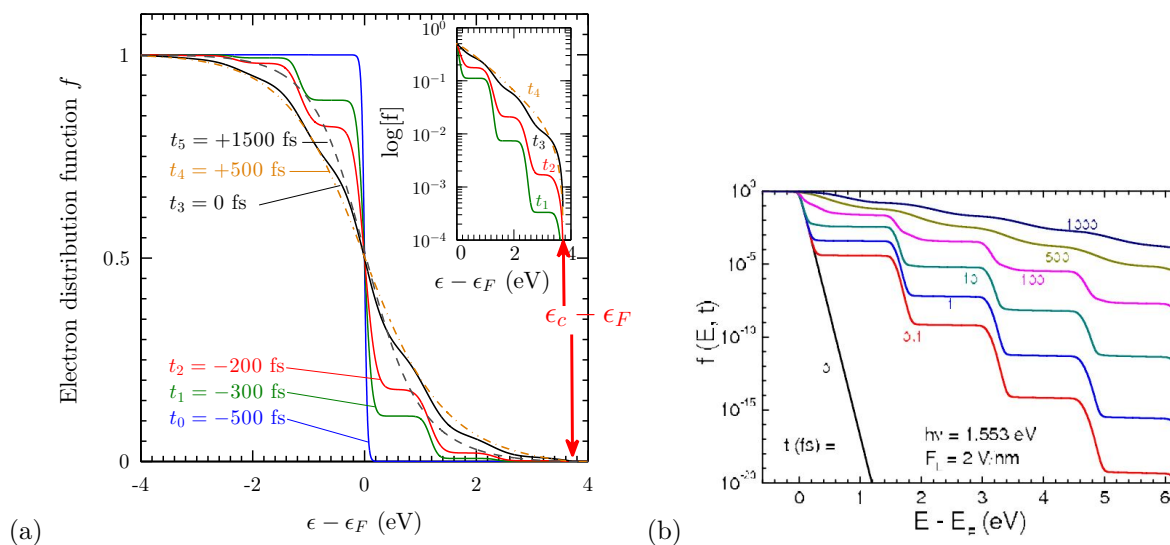


Fig. 2.11 – (a) Fonction de distribution électronique f à différents instants en fonction de $E - E_F$ (modèle athermal, $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). L'impulsion incidente atteint son maximum pour $t = 0$. L'énergie critique $E_c - E_F$ est indiquée. Insert : partie droite du graphique en échelle semi-log. (b) D'après Wu *et al.* [111], mêmes grandeurs pour une surface métallique soumise à une impulsion laser (800 nm/1 ps/intensité crête $5,3 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$).

Réponse optique transitoire

Les modifications de $f(E)$ affectent directement $\varepsilon(\omega, t)$ (cf. §2.2.5). Etudions maintenant leur effet sur $\sigma_{abs}(\omega_{las}, t)$ comparé à ce que prédit le TTM. Les résultats du calcul de la section efficace d'absorption sont présentés en Fig. 2.12. Ils montrent que les deux modèles prédisent une forte atténuation du plasmon longitudinal. Un calcul montre que cette atténuation diminue d'un fac-

teur ≈ 2 l'énergie totale absorbée dans l'AuNR par rapport à des propriétés optiques constantes $\varepsilon(\omega, t) = \varepsilon(\omega, 0)$. Ce résultat prouve d'ores et déjà que la prise en compte de la réponse optique transitoire de l'AuNR est nécessaire pour évaluer correctement la dynamique des échanges d'énergie. La diminution de $\sigma_{abs}(\omega_{las}, t)$ a des répercussions sur le calcul des électrons émis, comme nous le montrerons ci-dessous. Avant cela, on observe que les deux modèles (TTM et athermal) prédisent pour $\sigma_{abs}(\omega_{las}, t)$ des tendances et des valeurs proches malgré des hypothèses et des approches différentes. L'atténuation transitoire de plasmon est cohérente avec les résultats usuels des expériences de type pompe-sonde ultrarapide sur des nanoparticules d'or [58, 64]. Cependant, ces expériences mettent en jeu de faibles perturbations dans la majorité des cas. Les temps caractéristiques impliqués peuvent donc différer. Par exemple, le fait que σ_{abs} ne semble pas amorcer de retour à l'équilibre au bout de 2 ps peut sembler contradictoire avec les résultats de ces expériences. C'est pourtant cohérent si l'on considère que le temps caractéristique de thermalisation $e-ph$ est directement lié à la température électronique maximale atteinte $T_{e,max}$. Plus précisément, le temps que met la température électronique pour diminuer de $T_{e,max}$ à $T_{e,max}/2$ est presque proportionnel à $T_{e,max}$ [96]. Comme $T_{e,max}$ vaut ici plusieurs milliers de kelvin, la dynamique est beaucoup plus lente que dans la plupart des études expérimentales à faible puissance. La fenêtre temporelle est donc simplement trop petite pour observer complètement cette dynamique. Les effets de l'hypothèse adiabatique sont très peu visibles dans cette fenêtre car le transfert de chaleur vers le milieu est beaucoup plus lent [10]. Signalons malgré tout que cette hypothèse impose à σ_{abs} de relaxer non pas vers sa valeur initiale mais seulement vers une valeur intermédiaire pour laquelle $T_l = T_e > T_0$.

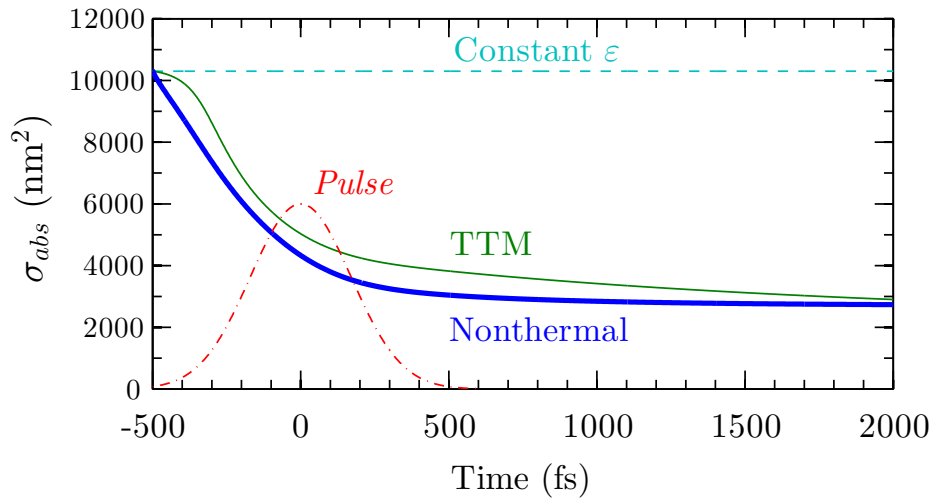


Fig. 2.12 – Section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\omega_{las}, t)$ pour le TTM (vert), le modèle athermal (bleu) et pour des propriétés optiques constantes (pointillés cyan) en fonction du temps. Les pointillés rouges indiquent la puissance instantanée de l'impulsion incidente en unités arbitraires.

Afin de comprendre les causes de l'atténuation de plasmon et d'analyser cette proximité de résultats entre les deux modèles, nous étudions en détail l'évolution de $\varepsilon(\omega, t)$. La Fig. 2.13 présente les courbes de $\varepsilon(\omega)$ à différents instants (parties interbande, intrabande et total). Nous décomposons uniquement la partie imaginaire car la partie réelle en découle directement (relations de Kramers-Kronig). Les instants ont été choisis pour refléter :

1. les valeurs initiales comme référence ($t_0 = -500$ fs),

2. l'influence des deux approches (TTM et athermale) sur $\varepsilon(\omega)$ pendant la phase où f est fortement athermale ($t = -400$ fs),
3. leur influence comparée pendant la phase où f est presque thermalisée ($t = +500$ fs).

Commençons par analyser la partie interbande. Quel que soit le modèle, on observe une augmentation progressive de ε_2^{ib} pour des énergies de photon $1 < \hbar\omega < 2,4$ eV. Cela traduit un abaissement du seuil interbande autour du point L de la zone de Brillouin. En effet, l'excitation du gaz électronique vide partiellement les niveaux d'énergie $E_F - 1,4 \text{ eV} < E < E_F$ de façon non négligeable (voir par exemple Fig. 2.11). D'après le modèle de Rosei [56,57], cela implique une densité d'états joints non nulle pour $1 < \hbar\omega < 2,4$ eV et par conséquent des valeurs de ε_2^{ib} non nulles pour des valeurs descendant jusqu'à $\hbar\omega = 1$ eV et au-delà. On observe également une singularité pour $\hbar\omega = 1,55$ eV, appelée singularité de Van Hove [112]. Celle-ci est parfaitement expliquée par le modèle de Rosei : cette énergie de photon correspond à une transition interbande *exactement* au point L (notée $\hbar\omega_0$ au chapitre 1). Lorsque cette transition est autorisée, la densité d'états joints subit une discontinuité [56] en $\hbar\omega = \hbar\omega_0$ due à la discontinuité de la dérivée seconde de la courbe de dispersion de la bande s - p au point L , comme le montrait la Fig. 1.6 (géométriquement, L est un point selle pour la bande s - p). Cette discontinuité est répercutée sur ε_2^{ib} . Elle était quasiment invisible initialement car à température nulle, par définition, tous les niveaux d'énergie jusqu'à E_F sont remplis, ce qui interdit les transitions interbande d'énergie $\hbar\omega_0$ (principe de Pauli).

Comparons à présent les deux modèles (partie interbande). A $t = -400$ fs, les résultats sont distincts. Le modèle athermal prévoit une augmentation immédiate de ε_2^{ib} aux faibles énergies de photon contrairement au TTM. Ensuite, à $t = +500$ fs, les courbes sont très proches. Ces résultats s'interprètent en considérant l'effet des deux approches sur la distribution électronique f aux premiers instants du calcul. En effet, le modèle athermal « vide » partiellement des niveaux d'énergie $E_F - 1,4 \text{ eV} < E < E_F$ de façon abrupte dès les premiers instants (cf. Fig. 2.11) tandis que cette opération est progressive dans le TTM à mesure que T_e augmente. Plus tard, à $t = +500$ fs, la distribution est presque thermalisée dans les deux modèles et l'écart se résorbe. Cela permet d'expliquer non seulement les différences dans l'évolution de ε_2^{ib} mais également leur effet sur l'évolution de σ_{abs} aux premiers instants (Fig. 2.12).

La partie intrabande (modèle de Drude), quant à elle, présente des courbes presque superposées à $t = -500$ fs et $t = -400$ fs quel que soit le modèle. Cette composante joue donc très peu sur la réponse transitoire aux premiers instants. En revanche, à $t = +500$ fs, on observe une forte augmentation de χ_2^D aux faibles énergies de photon, surtout dans le modèle athermal. Aux temps longs, c'est donc cette fois-ci la partie intrabande qui explique l'écart entre les deux approches, comme l'attestent les courbes de $\varepsilon_2(\omega, t)$ total (Fig. 2.13 (c)). Par ailleurs, les variations de χ_2^D pour $\hbar\omega_{las} = 1,2$ eV sont plus grandes en valeur absolue que celles de ε_2^{ib} . Cette composante est donc responsable de l'essentiel de la réponse optique transitoire. Pour approfondir l'analyse des résultats pour χ_2^D , il est utile de représenter l'évolution des taux de diffusion Γ_{e-e} , Γ_{e-ph} et $\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-e}$ pour les deux modèles (Fig. 2.14). Pour plus de clarté, nous nous limitons à la valeur $\hbar\omega = \hbar\omega_{las}$ (c'est de toute façon cette valeur qui intervient dans le calcul de $\sigma_{abs}(\hbar\omega_{las}, t)$). On peut en tirer les conclusions suivantes :

- Le taux de diffusion e - e a une évolution similaire pour les deux approches. C'est l'expression même de Γ_{e-e} (Equation 1.23) qui est en cause car elle fait intervenir une température électronique effective T_e^* dans le modèle athermal. Il s'agit d'une valeur moyenne qui reflète très peu le caractère athermal du gaz d'électrons, d'où un résultat similaire au TTM.

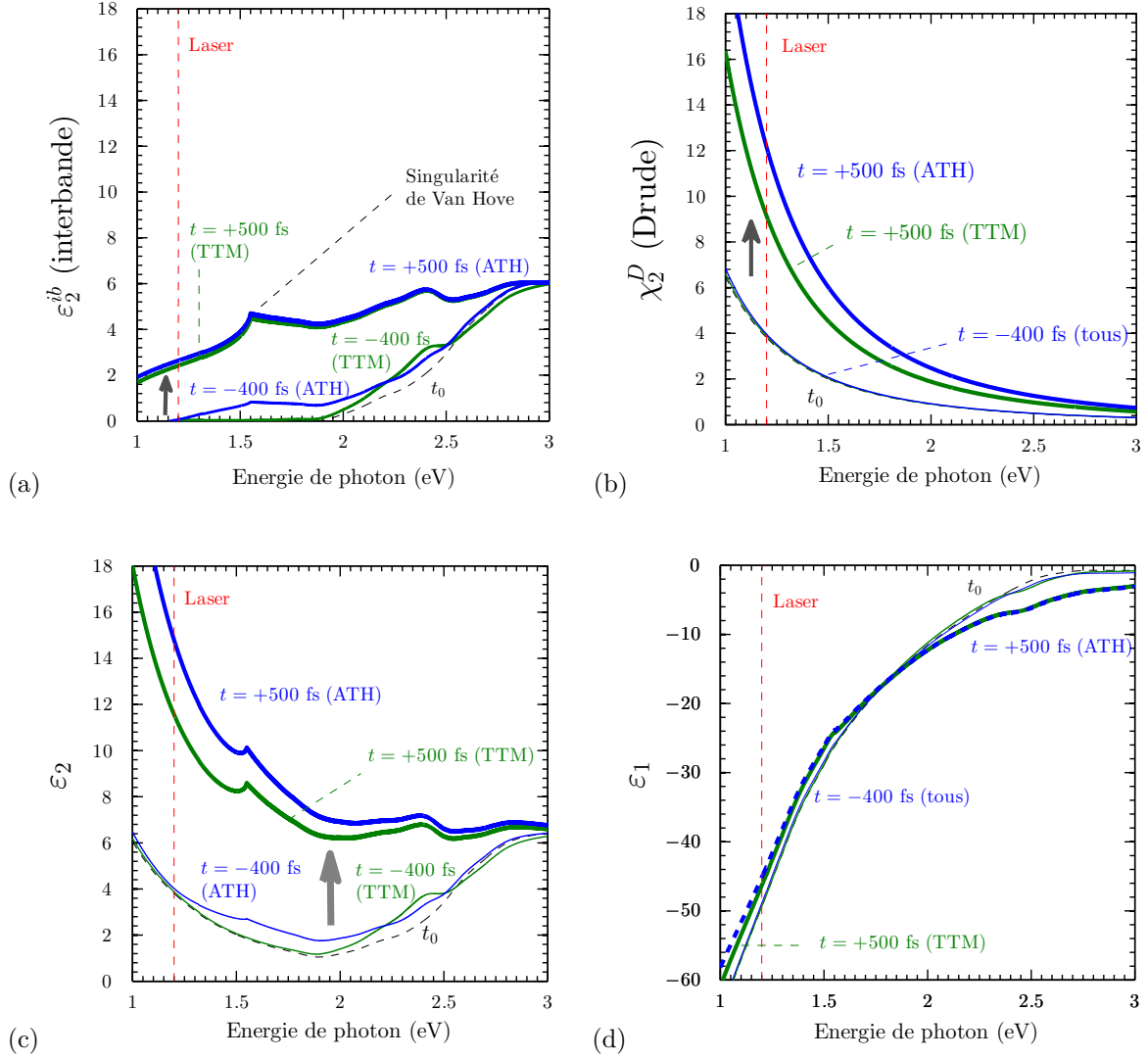


Fig. 2.13 – Variations transitoires de la fonction diélectrique de l'AuNR selon les deux approches (TTM et athermale). (a) Partie imaginaire interbande, (b) partie imaginaire intrabande, (c) Partie imaginaire totale, (d) partie réelle totale. Vert : TTM, bleu : modèle athermale. Traits fins : $t = -400$ fs, traits épais : $t = +500$ fs. Pointillés noirs : valeurs initiales d'après Palik [55].

- Ce taux de diffusion $e-e$ devient progressivement non négligeable face au taux de diffusion $e-ph$ (tous modèles). Cela s'explique par des températures électroniques de plusieurs milliers de kelvin. Il reste cependant inférieur au taux de diffusion $e-ph$, ce qui montre *a posteriori* que l'utilisation de T_e^* dans l'approche athermale est une approximation acceptable.
- Le taux de diffusion $e-ph$ est croissant pour les deux approches et prend des valeurs supérieures dans l'approche athermale. L'écart entre les valeurs finales est répercuté sur le total (Γ) puis sur χ_2^D . Il est dû à une grande différence de température de réseau (T_l),⁹ le taux de diffusion $e-ph$ étant proportionnel à cette dernière.

C'est donc l'écart dans la température de réseau qui est responsable des différences pour ϵ_2 à $t = +500$ fs et au-delà. Cette influence s'exerce par l'intermédiaire de Γ_{e-ph} puis χ_2^D .

9. On calcule par exemple qu'à $t = +500$ fs, $T_l = 653$ K dans l'approche athermale contre 453 K dans le TTM.

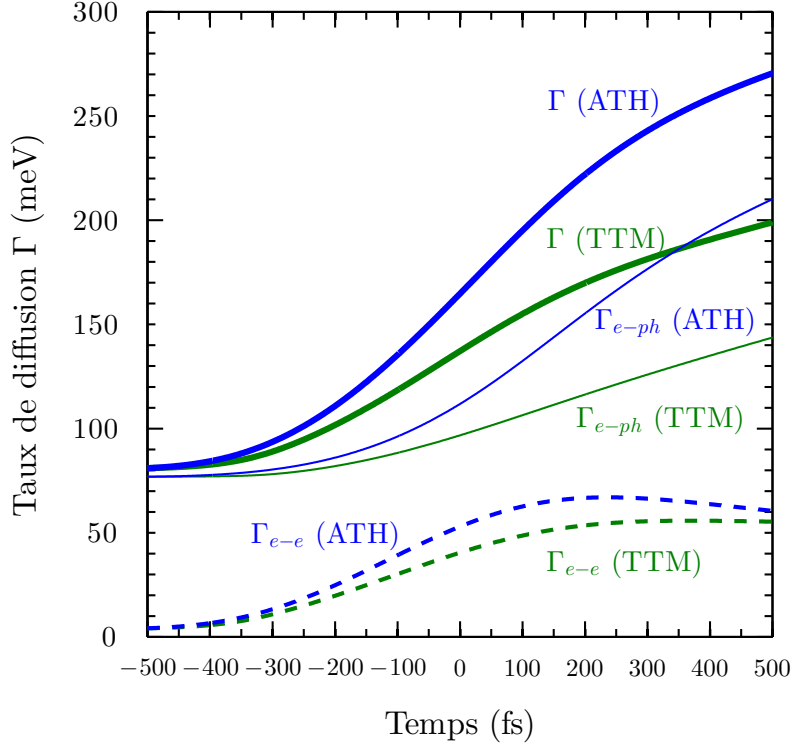


Fig. 2.14 – Evolution des taux de diffusion $e-e$ (Γ_{e-e}) et $e-ph$ (Γ_{e-ph}) en fonction du temps selon les deux modèles. Evolution du taux de diffusion global $\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph}$ en fonction du temps. Vert : TTM, bleu : modèle athermal. Pointillés : Γ_{e-e} , traits fins : Γ_{e-ph} , traits épais : Γ (total).

Une augmentation de Γ se traduit invariablement par un élargissement et un aplatissement de la RPS longitudinale (voir chapitre 1, §1.3.1). C'est le phénomène d'atténuation de plasmon ou « plasmon damping » en anglais. On le vérifie ici en représentant le spectre de σ_{abs} aux trois instants choisis selon les deux modèles (Fig. 2.15). L'atténuation est bien visible quelle que soit l'approche choisie. Elle commence de façon plus abrupte pour l'approche athermale en conséquence des variations de ε_2^{ib} évoquées plus haut. La RPS subit très peu de décalage spectral, ce qui est cohérent avec le fait que ε_1 varie peu (cf. Fig. 2.13 (d)). Forts de toutes ces observations, nous sommes en mesure de proposer une interprétation détaillée de la réponse optique transitoire de l'AuNR :

1. Aux premiers instants (≈ 200 fs), les variations interbandes dominent, ce qui correspond aux résultats expérimentaux récents sur AuNR pour des énergies de photon très en-dessous du seuil interbande [113]. Selon l'approche athermale, le vidage de niveaux d'énergie très en-dessous du niveau de Fermi produit un abaissement immédiat du seuil interbande, et ε_2^{ib} croît de façon abrupte. Cette croissance est plus progressive dans le TTM à mesure que T_e augmente. Les deux approches fournissent donc des résultats différents à cette échelle de temps.
2. Plus tard (≈ 1000 fs), f est presque thermalisée quel que soit le modèle. Les variations interbandes convergent. Elles deviennent aussi minoritaires.
3. Dans le même temps, T_e (ou T_e^*) et T_l augmentent fortement, ce qui se traduit par une forte augmentation de χ_2^D . En conséquence, les variations intrabandes dominent. C'est à nouveau en bon accord avec des études expérimentales récentes [113].

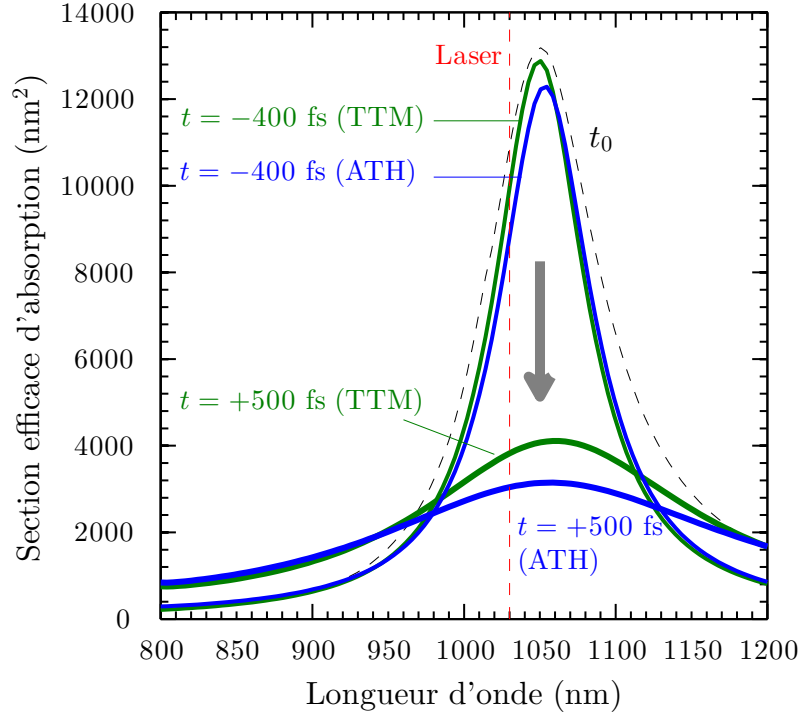


Fig. 2.15 – Spectre de la section efficace d'absorption de l'AuNR-A à différents instants selon les deux modèles (TTM et athermal). Calcul par la BEM. On observe une atténuation de plasmon sans décalage spectral important. Vert : TTM, bleu : modèle athermal. Traits fins : $t = -400$ fs, traits épais : $t = +500$ fs. Pointillés noirs : valeurs initiales d'après Palik [55]. $I_0 = 10^9$ W cm⁻².

4. Le mode de calcul de Γ étant similaire dans les deux modèles, les variations intrabandes sont du même ordre de grandeur. L'écart restant est dû à des valeurs de T_l différentes.
5. Finalement, la somme des deux contributions conduit à une forte augmentation de ε_2 (total) dans les deux approches (du même ordre de grandeur). Cela cause une forte atténuation de plasmon et $\sigma_{abs}(\hbar\omega_{las}, t)$ chute. Les deux modèles donnent des résultats similaires à cette échelle de temps.
6. ε_1 ne subit que de faibles variations qui se traduisent par un décalage spectral de la RPS négligeable.

La nature non thermique de la distribution électronique ne joue donc pas de rôle important sur l'absorption optique à notre énergie de photon. Toutefois, une réponse similaire en absorption pour les deux approches ne signifie pas nécessairement une émission d'électrons identique, comme nous le montrons dans le paragraphe suivant.

Emission d'électrons

Les deux approches aboutissent donc à des résultats similaires en ce qui concerne l'absorption d'énergie dans le métal. L'émission d'électrons mérite cependant une analyse plus approfondie. Sur la Fig. 2.16 sont représentées les émissions d'électrons calculées selon les deux modèles, avec et sans prise en compte de la réponse optique transitoire. On peut en tirer les conclusions suivantes. En premier lieu, l'hypothèse de propriétés optiques constantes conduit à une surestimation importante des taux d'émission d'électrons, d'un facteur 5 à 10 selon le modèle (traits pointillés). Nous

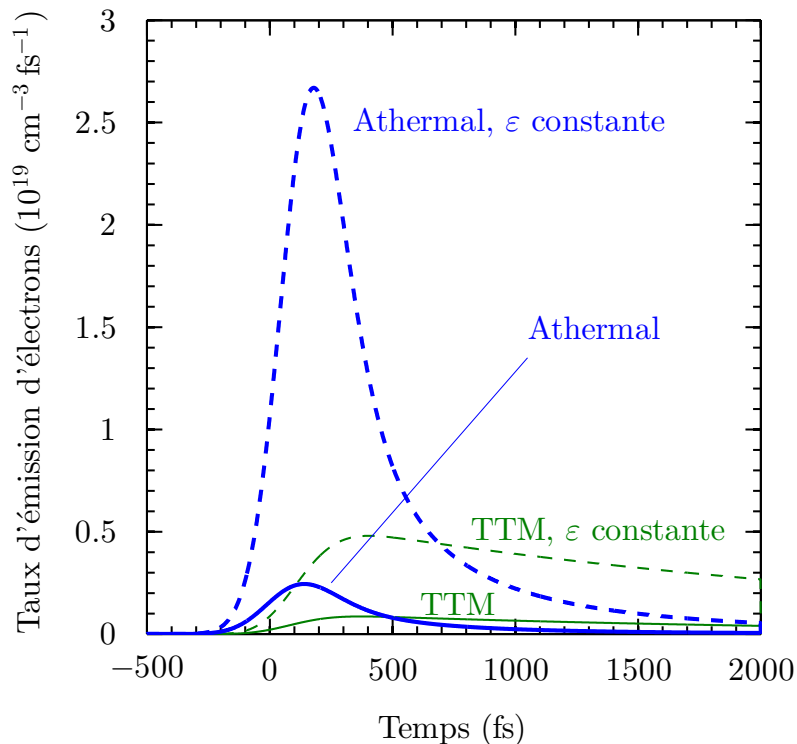


Fig. 2.16 – Taux d'électrons émis par unité de volume de métal en fonction du temps. Pour le TTM, l'émission par unité de surface a été intégrée sur toute l'interface puis rapportée au volume de l'AuNR. Traits pleins : TTM (vert) et modèle athermal (bleu) incluant chacun la réponse optique transitoire. Traits pointillés : mêmes grandeurs pour des propriétés optiques constantes. Intensité crête laser : $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$.

comparerons donc uniquement les résultats d'émission dans le cas où la réponse optique transitoire est prise en compte (traits pleins). D'un côté, le TTM prédit un taux d'émission qui découle directement de l'évolution de $T_e(t)$, en accord avec les équations (2.29) et (2.30) : il atteint son maximum vers la fin de l'absorption de l'impulsion puis décroît lentement tout comme $T_e(t)$, en raison du transfert d'énergie par collisions $e-ph$. De l'autre côté, selon le modèle athermal, le taux d'émission atteint son maximum plus tôt et décroît plus rapidement que dans l'approche thermique. Les deux maxima sont du même ordre de grandeur pour le type de nanoparticule considéré (taille et forme). Comme l'émission totale est proportionnelle soit à la surface totale (TTM), soit au volume (modèle athermal) de l'AuNR, le rapport entre ces deux valeurs dépend énormément de la taille de nanoparticule.

Pour déterminer l'origine de ces différences entre les résultats, nous traçons les trois contributions à l'émission d'électrons en fonction du temps (modèle athermal). Les résultats sont présentés en Fig. 2.17. L'émission thermionique due aux collisions $e-e$ constitue l'essentiel de l'émission totale et détermine sa dépendance temporelle. En cela, les résultats sont similaires à ceux de Grua *et al.* [43]. Cette prévalence de l'émission thermionique $e-e$ est une première explication de l'échec de l'approche thermique. En effet, cette approche repose sur l'hypothèse d'un gaz d'électrons à l'équilibre thermique. Nous reviendrons sur ce constat à la fin de ce paragraphe. Pour poursuivre l'analyse de la décomposition de l'émission, on observe néanmoins que les autres processus ne sont pas négligeables. En particulier, la part de photoémission est plus importante (relativement

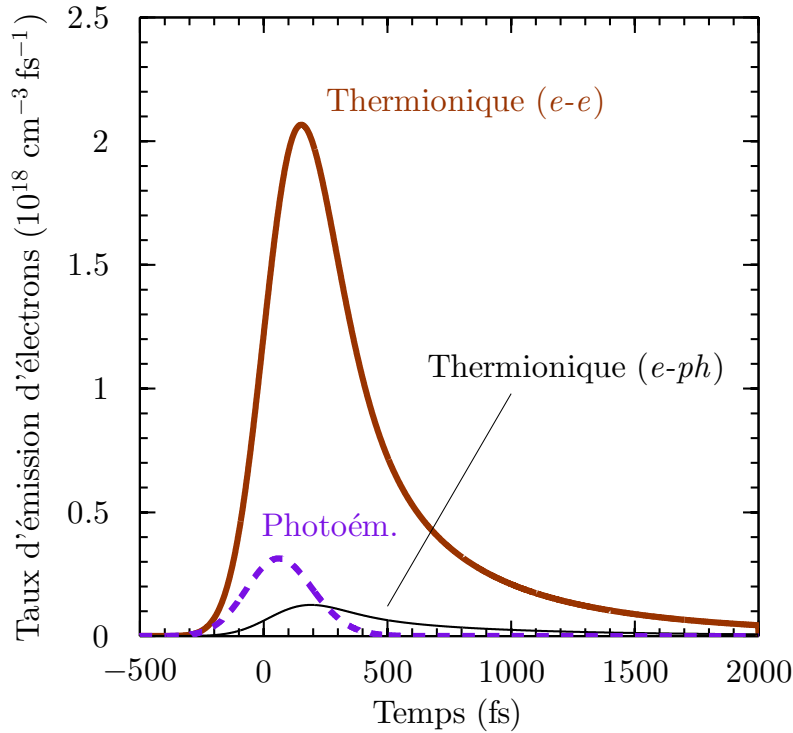


Fig. 2.17 – Détails des taux d'émission d'électrons dans le modèle athermal. Le total correspond à la courbe bleue (trait plein) de la Figure 2.16. Marron : émission thermionique $e-e$. Noir : émission thermionique $e-ph$. Pointillés violets : photoémission. Intensité crête du laser : $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$.

au total) que celle calculée par Grua *et al.* [43] avec le même modèle en irradiation picoseconde (50 ps/3,53 eV/intensité crête similaire). Ces auteurs ont attribué la faible photoémission au fait que l'absorption interbande est plus efficace que l'absorption intrabande à leur énergie de photon. Seule cette dernière peut induire de la photoémission. Comme nous utilisons des impulsions plus courtes ($\Delta t = 400 \text{ fs}$) et une énergie de photon ne permettant qu'une absorption intrabande (1,2 eV), nous supposons que ces deux différences donnent une part de photoémission plus importante dans notre cas.

Toutes les sources d'émission atteignent leur maximum *après* l'instant $t = 0$. C'est une indication du rôle déclencheur du gaz électronique excité (Fig. 2.11). En particulier, la photoémission peut être considérée comme « thermo-assistée »,¹⁰ même dans le modèle athermal. C'est en accord avec l'équation (2.33) qui lie directement la photoémission à la population des niveaux d'énergie $E \in [E_c - \hbar\omega_{las}; E_c]$. Cette approche permet donc à des électrons d'atteindre des énergies $E > E_c$ et de sortir du métal par photoémission à un photon même si $E_c - E_F > 3\hbar\omega_{las}$. En outre, la majeure partie de l'émission se produit après que les caractéristiques fortement athermales de f ont disparu (Fig. 2.11). Malgré tout, $f(E)$ est toujours très éloignée d'une distribution de Fermi-Dirac pour $E \in [E_c - \hbar\omega_{las}; E_c]$ (Fig. 2.11, insert). Or, l'émission est calculée à partir de ces valeurs ou de leurs dérivées (équations (2.33 à (2.35)), donc elle présente des caractéristiques fondamentalement athermales que le TTM ne peut modéliser correctement. En conclusion, même si les deux approches conduisaient à des résultats similaires pour $\sigma_{abs}(\hbar\omega_{las}, t)$, seul le modèle athermal peut

10. Ici, l'adjectif « thermo-assisté » ne signifie pas nécessairement que les électrons ont acquis cette énergie thermiquement, ni que l'on peut définir une température électronique. Il s'agit simplement d'un gaz électronique excité (éventuellement par absorption de photons).

décrire l'émission (amplitude et dynamique) avec précision. L'hypothèse simplificatrice d'un gaz d'électrons thermalisé rend le TTM inadapté au calcul de ce processus.

Dans cette deuxième partie, nous avons ainsi calculé la réponse d'un AuNR dans l'eau à une impulsion subpicoseconde aux temps courts ($t < 2$ ps). La spécificité de cette étude repose principalement sur le caractère intense ($I_0 = 10^9$ W cm⁻²) et relativement long ($\Delta t = 400$ fs) de l'impulsion. En comparant un modèle général basé sur l'équation de Boltzmann et une approche thermique, donc simplifiée, nous avons mis en évidence des différences notables. Bien que les deux modèles prédisent une tendance similaire pour $\sigma_{abs}(\hbar\omega_{las}, t)$ (atténuation dynamique de plasmon), seule l'approche athermale fournit une description cohérente de l'émission d'électrons. Cette dernière est principalement composée d'émission thermionique $e-e$. Par ailleurs, nous avons démontré que la prise en compte de la réponse optique transitoire de l'AuNR est nécessaire à l'évaluation précise de l'ensemble de la réponse aux temps courts. Enfin, nous avons calculé les variations transitoires de la fonction diélectrique du métal. Elles comprennent notamment un abaissement du seuil interbande de plus de 1,5 eV, l'apparition d'une singularité de Van Hove et une augmentation de Γ_{e-e} et Γ_{e-ph} qui expliquent en grande partie l'atténuation de plasmon. Le calcul de $\Delta\varepsilon(\omega, t)$ présenté ici et son influence sur la réponse optique transitoire ouvrent néanmoins la voie à des questions et des perspectives de recherche que nous exposerons dans la conclusion ci-dessous.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons calculé la dynamique des échanges d'énergie dans le système AuNR-milieu aqueux soumis à une impulsion laser subpicoseconde grâce aux propriétés optiques déterminées au chapitre précédent. La première partie a principalement consisté à utiliser un modèle de diffusion de la chaleur (loi de Fourier) pour calculer la réponse photo-thermique aux temps longs ($t > 10$ ps) et à en tirer les conclusions expérimentales qui s'imposent. Nous avons par exemple montré que la déformation des AuNR, voire la fusion de l'or, n'était pas exclues. Nous avons présenté des applications expérimentales de cette déformation photo-induite. D'autre part, le calcul du transfert de chaleur vers l'eau environnante a révélé un échauffement très localisé et très élevé, notamment en comparaison avec le régime continu. Parmi les bénéfices de cet échauffement, nous avons évoqué la thérapie photo-thermique du cancer, la nanochirurgie et l'administration contrôlée de médicaments par cavitation photo-induite. Une preuve expérimentale de ce dernier phénomène a été apportée par l'irradiation pulsée de liposomes contenant des nanosphères d'or. Toutefois, le caractère localisé de cet échauffement en régime ultrabref impose aussi des limites expérimentales, notamment pour la microscopie optique d'AuNR individuels à cause de la limite de diffraction.

Notre attention s'est ensuite portée sur la réponse aux temps courts ($t < 2$ ps). Dans ce domaine temporel, les résultats présentés sont le fruit d'une étude numérique plus poussée. Nous y avons exposé un modèle complet de la dynamique des échanges d'énergie ultrarapides dans l'AuNR dans le cas général (distribution électronique athermale). En comparaison à l'état de l'art, l'impulsion qui a été modélisée est particulièrement intense. Le calcul repose sur une résolution approchée de l'équation de Boltzmann d'après Grua *et al.* [43], couplée avec un calcul complet de la fonction diélectrique et de la réponse plasmonique transitoire. Il met en évidence une forte atténuation de plasmon transitoire, dont la prise en compte est nécessaire au calcul des grandeurs qui suivent. Cette réponse optique est interprétée grâce à la décomposition de la fonction diélectrique et à l'étude

précise de son évolution pendant l'absorption de l'impulsion. Les résultats de l'approche athermale révèlent également que l'émission d'électrons du métal vers l'eau est fortement régie par le caractère athermal de la distribution électronique, ce dont l'approche simplifiée (thermale) ne peut rendre compte. Par conséquent, le modèle athermal est indispensable pour modéliser ce processus en régime ultrabref. Cette émission servira de source d'électrons libres pour les processus électroniques et chimiques décrits dans les chapitres suivants. En outre, les fortes températures électroniques obtenues donneront des pistes de compréhension pour les processus de photoluminescence observés au chapitre 4.

Les résultats de calcul de la distribution électronique et de la fonction diélectrique laissent entrevoir des possibilités d'amélioration. En effet, les puissances laser introduites sont suffisamment élevées pour fortement perturber le gaz électronique (haute T_e). Des niveaux d'énergies très en-dessous du niveau de Fermi se vident alors partiellement de leurs électrons. Selon nos calculs, cela se traduit par un fort abaissement du seuil interbande au voisinage du point L . Mais la modification est telle que l'on peut commencer à douter de la validité des approximations du modèle de Rosei (les transitions autorisées s'éloignent du point L). De plus, même si les transitions autour du point X sont de moindre importance dans la réponse transitoire, la question se pose de savoir si elles doivent être prises en compte pour plus de précision lorsque T_e est très élevée. Enfin, puisque $\hbar\omega_{las} = 1,2$ eV finit par être supérieure au « seuil » interbande effectif en fin de simulation, l'hypothèse initiale qui consiste à ne considérer que les transitions intrabande dans l'opérateur absorption de l'équation de Boltzmann peut aussi être critiquée.¹¹ Tout ceci ne remet pas en cause les résultats de ce chapitre car ces transitions correspondent à des niveaux d'énergie E majoritairement remplis (contrairement aux transitions intrabandes autour du niveau de Fermi). Une manière d'affiner le calcul de la réponse aux temps courts pourrait être de reproduire la démarche de Lin *et al.* [44]. Rappelons qu'ils ont calculé des corrections aux valeurs de G et C_e en incluant la densité d'états électroniques des bandes d . En représentant tous les états électroniques d et $s-p$ par cette même densité d'états corrigée, et en modélisant différemment les processus d'absorption et de diffusion, on pourrait aboutir à des résultats plus précis pour la dynamique des échanges d'énergie aux temps courts.

Le modèle général aux temps courts développé dans ce chapitre servira de fondement pour le calcul de la formation de nanoplasma dans l'environnement proche de l'AuNR, phénomène que nous traiterons dans le chapitre suivant.

11. Grua *et al.* ont également proposé dans la même étude [43] une expression d'opérateur d'absorption interbande, mais celle-ci modélise les bandes d par une bande d'énergie unique et uniforme dans l'espace des \mathbf{k} , ce qui est une approximation trop grossière.

Chapitre 3

Calcul de la génération de nanoplasma dans l'environnement aqueux d'un AuNR

Sommaire

3.1 Principe de production de plasma par laser pulsé	78
3.1.1 Paramètre de Keldysh et régimes d'ionisation	79
3.1.2 Modèle simplifié pour l'eau : équation à taux	80
3.2 Adaptation du modèle à la génération plasmonique de nanoplasma	84
3.2.1 Modification de l'équation à taux	84
3.2.2 Calcul du facteur d'exaltation de champ	85
3.3 Résultats	86
3.3.1 Production de plasma et claquage optique	86
3.3.2 Réponse globale aux temps courts	89

Introduction

Les chapitres précédents ont permis d'identifier une première application biomédicale des AuNR : la nano-source de chaleur contrôlée optiquement. C'est pourtant loin d'être la seule utilisation possible en biologie du couple AuNR-laser pulsé. Toutes les applications ont en commun de reposer sur une injection locale d'énergie, au sens large. C'est la nature de cette énergie et sa dynamique qui peuvent différer et ainsi produire des effets biologiques variés. En particulier, deux phénomènes décrits précédemment semblent manquer d'un complément pour être pleinement exploités, à la manière de liaisons chimiques pendantes : l'exaltation de champ local externe à l'AuNR (§1.4.2) et l'émission d'électrons du métal vers son environnement (§2.2.4). Dans ce chapitre, ces éléments vont être tous les deux reliés au processus dont ils sont les principaux déclencheurs : la production de nanoplasma dans l'eau par laser pulsé.

La production de plasma par laser dans les milieux transparents a débuté en 1963 [114] avec les gaz puis a été développée dans les solides [115] et les liquides [116]. En milieu biologique, la formation locale de plasma par laser peut servir à réaliser de la nanochirurgie, par exemple pour la chirurgie réfractive de la cornée [117]. Elle est également impliquée dans la rupture de liaisons chimiques [98], la production de dérivés réactifs de l’oxygène [50] et la nanocavitation [37]. Ce chapitre présente des résultats numériques de production de nanoplasma assistée par plasmon. Il repose donc sur le couplage de deux modèles d’origines distinctes : l’un dédié à la réponse plasmonique ultrarapide de l’AuNR et l’autre à la photo-génération de plasma dans l’eau. Nous commencerons par le deuxième en introduisant le principe de production de plasma par laser pulsé dans un diélectrique. Après avoir défini la notion de claquage optique et de densité critique, nous présenterons un modèle usuel dans le cas de l’eau pure. Dans une deuxième partie, nous adapterons cette approche au champ local exalté dans l’environnement d’un AuNR (prise en compte du champ local et de l’émission d’électrons). Le modèle constituera ainsi une extension du calcul de la dynamique des échanges d’énergie (chapitre 2). Les résultats de cette étude, effectuée selon le TTM et le modèle athermal,¹ seront présentés dans une dernière partie. En comparaison de l’état de l’art, nous en tirerons des conclusions et des perspectives de recherches futures.

Les résultats de ce chapitre font partie d’un manuscrit soumis au journal *Physical Review B* en 2016 (accepté).

3.1 Principe de production de plasma par laser pulsé

Nous considérons un matériau diélectrique de gap Δ soumis à une impulsion ultrabrève focalisée d’intensité crête I_0 , de longueur d’onde λ et d’énergie de photon $\hbar\omega_{las} < \Delta$. La majeure partie de la théorie présentée ici est tirée de l’étude très complète de Vogel *et al.* [117]. Nous utilisons les termes « électron libre » et « ionisation » à la place d’« électron dans la bande de conduction » et « excitation vers la bande de conduction », respectivement. Nous nous intéressons au plasma généré dans le volume focal du laser. Sa densité est définie comme la densité d’électrons libres ρ dans ce volume.² Elle est supposée homogène dans ce volume. Dans un diélectrique, le seul moyen de débiter la formation d’un plasma réside dans l’ionisation par l’onde incidente. Bien que l’énergie de photon soit inférieure au gap, pour des puissances laser suffisantes ($I_0 > 10^{10}$ W cm⁻² [117]), l’onde laser peut ioniser le diélectrique. Cette *photoionisation* directe peut s’effectuer selon deux processus (éventuellement couplés) que nous étudierons au paragraphe suivant.

A partir d’une densité non nulle, le plasma peut croître de deux façons : à nouveau par photoionisation, ou par *ionisation en cascade*. Ce dernier phénomène est encore appelé ionisation par impact, par avalanche ou par collisions. Il fonctionne de la manière suivante, schématisée en Fig. 3.1 [117]. Un électron libre peut absorber un photon lors d’une collision avec un atome ou un ion. Ce processus est appelé Bremsstrahlung inverse [117, 118]. Après un certain nombre de ces événements, l’électron a acquis suffisamment d’énergie cinétique pour produire un autre électron libre par collision avec un autre atome du diélectrique. A la suite de cette collision, deux électrons libres de faible énergie cinétique sont disponibles pour perpétuer le processus. Pour des puissances laser suffisamment grandes, l’ionisation en cascade peut conduire à un cercle vertueux de création

1. Voir les définitions de ces deux modèles au chapitre 2, §2.2.1 et 2.2.2.

2. Cette définition est utilisée par exemple par Boulais *et al.* [37]. Elle ne comptabilise pas les charges positives. Nous en tiendrons compte dans l’interprétation de nos résultats au chapitre 5.

d'électrons libres (d'où le terme d'avalanche). Il faut pour cela qu'elle soit plus efficace que les pertes d'énergie par collisions avec des atomes ou des ions sans absorption de photon [117]. Le Bremmstrahlung inverse prend du temps, ce que la modélisation devra prendre en compte (cf. §3.1.2).

Par ailleurs, la *diffusion* d'électrons hors du volume focal et la *recombinaison* électron-trou sont les deux principaux mécanismes qui conduisent à une diminution de la densité du plasma ρ . Nous avons ainsi énuméré les quatre processus qui induisent des variations de ρ : la photoionisation, l'ionisation en cascade, la diffusion vers l'extérieur et la recombinaison. Les paragraphes suivants portent sur la modélisation de ces différents mécanismes, à commencer par la photoionisation.

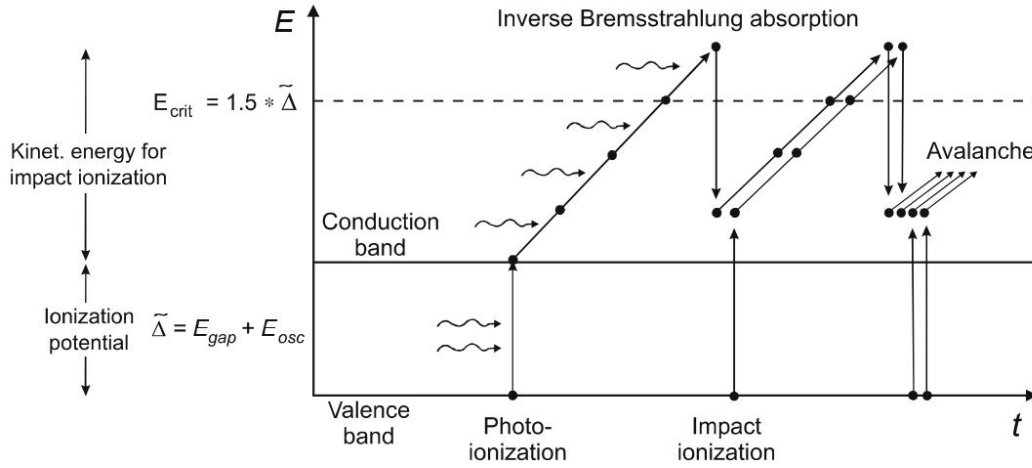


Fig. 3.1 – Principe de création et de croissance de plasma dans l'eau par irradiation laser pulsée. La photoionisation excite des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le Bremmstrahlung inverse (collision à 3 corps avec absorption de photon) permet à l'électron quasi-libre d'acquérir de l'énergie cinétique. Lorsque cette énergie est suffisamment élevée, l'électron quasi-libre peut en créer un autre par impact d'un atome, etc. Les notations sont définies progressivement tout au long du chapitre. Reproduit d'après Vogel *et al.* [117].

3.1.1 Paramètre de Keldysh et régimes d'ionisation

Un seul photon n'est pas suffisant pour créer un électron libre dans l'eau. Une absorption non linéaire est donc nécessaire. En fonction de la fréquence du laser et de l'intensité, trois régimes sont possibles [119] : l'ionisation multiphotonique, l'ionisation par effet tunnel d'électrons ou une combinaison des deux. Plus précisément, on définit le paramètre de Keldysh par [117] :³

$$\gamma = \frac{\omega_{las}}{2e} \sqrt{\frac{c n_w \varepsilon_0 m_e \Delta}{I_0}} \quad (3.1)$$

où e est la charge élémentaire, c la vitesse de la lumière et n_w l'indice de réfraction du diélectrique. Lorsque $\gamma \ll 1$, l'ionisation s'effectue selon le régime tunnel (Fig. 3.2 (a)). Dans ce régime,

3. La définition peut différer d'une publication à l'autre d'un facteur 2. Nous conservons la définition de Vogel *et al.* pour faciliter la comparaison avec les courbes tirées de cette même publication.

également appelé ionisation de champ fort, le champ électrique incident est si élevé qu'il déforme le puits de potentiel coulombien des électrons liés. Pour une déformation suffisante, l'électron lié peut alors passer dans la bande de conduction par effet tunnel. Ce processus correspond aux intensités laser très élevées et aux faibles fréquences laser.

A l'inverse, lorsque $\gamma \gg 1$, le régime multiphotonique (MPI) s'applique (Fig. 3.2 (c)). Le champ est alors trop faible pour induire une courbure du potentiel coulombien. Les électrons liés peuvent néanmoins absorber plusieurs photons simultanément pour être excités jusqu'à la bande de conduction. C'est le régime des puissances laser modérées. Enfin, $\gamma \sim 1$ correspond à un régime mixte (Fig. 3.2 (b)). Ces conditions grossières peuvent être affinées en se référant aux résultats comparés des différents modèles calculés par Vogel *et al.* [117] à $\lambda = 780$ nm (Fig. 3.3). Ces calculs reposent sur une théorie complète du régime intermédiaire ainsi que des approximations pour les deux régimes limites. La modélisation complète des régimes tunnel et mixte sort du cadre de ce travail. Nous nous contentons d'observer d'après cette figure que le régime multiphotonique reste une bonne approximation tant que $\gamma > 2$. Nous utiliserons cette information pour choisir un modèle simple dans les paragraphes suivants.

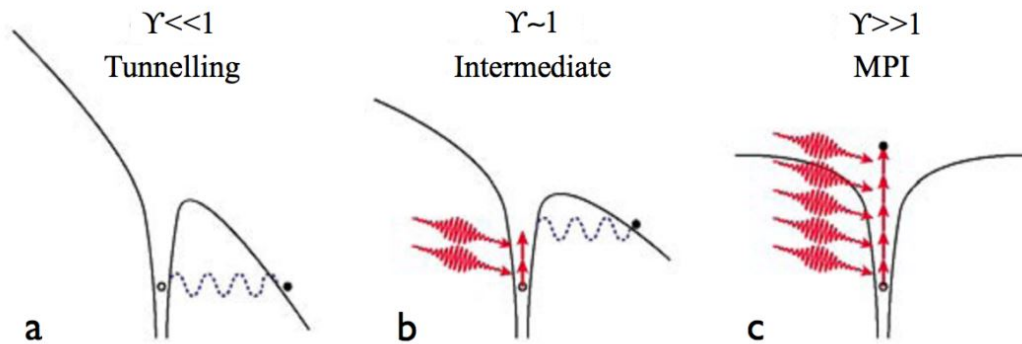


Fig. 3.2 – Régimes de photoionisation non linéaire d'un diélectrique. MPI = ionisation multiphotonique. Adapté d'après Schaffer *et al.* [120].

3.1.2 Modèle simplifié pour l'eau : équation à taux

Nous exposons dans cette partie une approche théorique de la génération de plasma par laser focalisé dans l'eau pure. Nous nous basons pour cela sur le travail de Vogel *et al.* [117], lui-même inspiré en grande partie de Kennedy [118]. Il s'agit d'un modèle simplifié qui rend compte des quatre processus fondamentaux (cf. §3.1) à travers de simples « taux » d'augmentation ou de diminution de la densité électronique ρ . Ce modèle ne permet de prédire qu'un ordre de grandeur de la densité électronique. C'est suffisant pour calculer, entre autres, le seuil de claquage optique. Par définition, le claquage optique (*optical breakdown* en anglais) correspond à une densité de plasma $\rho_{crit} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ appelée densité critique [117]. Physiquement, il s'agit du phénomène par lequel un diélectrique passe totalement à l'état de plasma, ce qui peut occasionner tout ou partie des manifestations suivantes : température extrême, forte absorption, forte réflectivité, luminescence, signature acoustique, cavitation [118].⁴ Le seuil de claquage optique est donc défini comme le

4. Il convient de noter que les plasmas sous-critiques restent des plasmas et qu'ils peuvent engendrer des effets physiques et chimiques propres [117].

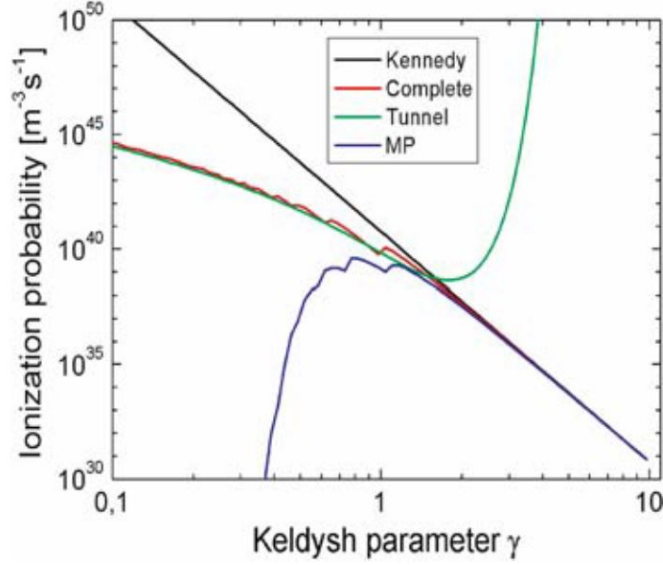


Fig. 3.3 – Taux de photoionisation nonlinéaire de l’eau à $\lambda = 780$ nm selon le modèle de Keldysh complet (rouge), les approximations de Keldysh respectivement pour le régime tunnel (vert) et le régime multiphotonique (bleu). La courbe noire représente l’approximation de Kennedy [118] pour le régime multiphotonique, utilisée dans la présente étude (voir paragraphes suivants). MP = ionisation multiphotonique. Reproduit d’après Vogel *et al.* [117].

seuil d’intensité laser pour laquelle le claquage optique se produit. L’eau est modélisée par un diélectrique de gap $\Delta = 6,5$ eV. La formation et la croissance de plasma dans l’eau est modélisée par l’équation à taux suivante (*rate equation* en anglais) [117, 121] :

$$\frac{d\rho}{dt} = \eta_{MPI}(t) + \eta_{casc}(t) \rho_r(t) - \eta_{diff} \rho(t) - \eta_{rec} \rho^2(t), \quad (3.2)$$

dont nous allons expliciter les termes à commencer par les deux derniers (pertes). Nous utilisons l’approche de Vogel *et al.* pour l’expression de tous les termes sans chercher à en retrouver l’origine exacte. Nous donnons néanmoins une interprétation physique de chaque processus.

Le taux de pertes par diffusion hors du volume focal est donné par [117] :

$$\eta_{diff} \rho(t) = \frac{2 E_{av} \tau}{3 m_e L^2} \rho(t), \quad (3.3)$$

où $E_{av} = \frac{5}{4} \Delta$ est l’énergie moyenne des électrons libres ($\Delta = 6,5$ eV pour l’eau [117]), $\tau = 1,7$ fs est le temps moyen entre les collisions électron-molécule (d’après celui de la silice [117]) et L est la « longueur caractéristique de diffusion ». Une justification de l’expression de E_{av} peut être trouvée la référence [117]. La valeur de L , quant à elle, n’est pas liée aux propriétés des électrons, c’est une longueur effective liée à la taille du volume focal. Plus précisément, si le volume focal est un ellipsoïde de révolution de demi-petit axe a et demi-grand axe b , alors on peut écrire [117] :

$$\frac{1}{L^2} = \frac{6}{a^2} + \frac{2}{b^2}. \quad (3.4)$$

Cette valeur sera adaptée dans le cas de l'AuNR. Le dernier terme de l'équation à taux rend compte des pertes par recombinaison électron-trou. Nous utilisons une valeur empirique $\eta_{rec} = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [117].

Calculons ensuite le taux de photoionisation directe de l'eau, noté $\eta_{MPI}(t)$. Nous utilisons pour cela $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$, $\hbar\omega_{las} = 1,2 \text{ eV}$ et $n_w = 1,33$ en accord avec le reste du présent travail. Nous obtenons alors pour le paramètre de Keldysh $\gamma \approx 100 \gg 1$. C'est donc le régime limite d'ionisation multiphotonique qui s'applique. Dans ce régime, l'ionisation tunnel peut être négligée et le potentiel effectif d'ionisation nécessaire pour créer une paire électron-trou est donné par $\tilde{\Delta} \approx \Delta$. Dans ce cas limite, le taux d'ionisation multiphotonique s'écrit [117, 118] :

$$\eta_{MPI}(t) = A(BI(t))^k, \quad (3.5)$$

où

$$A = \frac{2}{9\pi} \omega_{las} \left(\frac{m_e \omega_{las}}{\hbar} \right)^{3/2} \phi(z) \frac{1}{16^k}, \quad (3.6)$$

$$k = \left[1 + \frac{\Delta}{\hbar\omega_{las}} \right], \quad (3.7)$$

$$B = \frac{e^2}{c \varepsilon_0 n_w m_e \Delta \omega_{las}}, \quad (3.8)$$

$$z = \left(2k - \frac{2\Delta}{\hbar\omega_{las}} \right)^{1/2}, \quad (3.9)$$

$$\phi(x) = \int_0^x \exp(y^2 - x^2) dy, \quad (3.10)$$

la notation $[]$ signifiant la partie entière. L'exposant k dans l'expression (3.5) indique un processus optique nonlinéaire d'ordre k . D'autre part, la définition de k correspond bien au nombre entier de photons d'énergie $\hbar\omega_{las}$ qu'un électron doit absorber pour franchir une barrière d'énergie d'amplitude Δ . Le taux de photoionisation devrait en toute rigueur dépendre de la fraction d'électrons encore non excités. Cependant, on calcule que la densité totale d'électrons de l'eau vaut $\varrho_w \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3} \gg \varrho_{crit}$. Par conséquent, même à la densité critique, la fraction d'électrons excités représente une part négligeable de la densité d'électrons totale de l'eau. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte de la diminution du réservoir d'électrons dans le calcul de $\eta_{MPI}(t)$.

Enfin, le taux d'ionisation en cascade, noté $\eta_{casc}(t) \varrho_r(t)$, se calcule à l'aide d'un effet de retard de la manière suivante. Premièrement, les événements de Bremsstrahlung inverse ne peuvent se succéder qu'à une fréquence limitée par le temps entre deux collisions électron-molécule τ . Nous en tenons compte en calculant le taux d'ionisation par cascade à partir d'une densité de plasma « retardée » [117] :

$$\varrho_r(t) = \varrho(t - k' \tau), \quad (3.11)$$

où k' est le nombre de photons qui doivent être absorbés par un électron libre pour atteindre l'énergie $E_{crit} = \frac{3\Delta}{2}$ nécessaire à une ionisation par impact :⁵

$$k' = \left\lfloor 1 + \frac{E_{crit}}{\hbar\omega_{las}} \right\rfloor . \quad (3.12)$$

Deuxièmement, au moins un électron « précurseur » est requis pour démarrer le processus. Nous supposons donc que l'ionisation en cascade ne s'opère que s'il y a une probabilité d'au moins 50% d'avoir un électron ou plus dans le volume focal V_F à l'instant « retardé » $t - k'\tau$. On peut donc écrire [117] :

$$\eta_{casc}(t) = \begin{cases} \frac{1}{\omega_{las}^2 \tau^2 + 1} \left(\frac{e^2 \tau}{c n_w \varepsilon_0 m_e E_{crit}} I(t) - \frac{m_e \omega_{las}^2 \tau}{M_{H_2O}} \right) & \text{si } \varrho_r(t) V_F \geq \frac{1}{2} , \\ 0 & \text{si } \varrho_r(t) V_F < \frac{1}{2} , \end{cases} \quad (3.13)$$

où M_{H_2O} est la masse d'une molécule d'eau. Selon ce modèle, il y a donc un seuil abrupt de déclenchement de l'ionisation par cascade (correspondant à $\varrho_r(t) V_F = \frac{1}{2}$). Analysons les deux termes à l'intérieur des parenthèses de l'expression (3.13). Le premier, proportionnel à l'intensité du laser, est lié au gain moyen d'énergie par événement de Bremsstrahlung inverse. Cette énergie absorbée est rapportée à l'énergie E_{crit} nécessaire à une ionisation par impact. Le terme est donc similaire au produit $B I(t)$ qui intervenait dans $\eta_{MPI}(t)$ en remplaçant Δ par E_{crit} .⁶ L'une des différences fondamentales est l'exposant : il vaut 1 pour l'ionisation en cascade. C'est donc un processus optique linéaire, conformément au modèle d'absorption successive de photons par Bremsstrahlung inverse. Au paragraphe 3.1, nous avons expliqué que l'ionisation en cascade ne pouvait se produire que si le Bremsstrahlung inverse était plus efficace que les collisions électron-molécule sans absorption de photon. Ces collisions sont prises en compte via le deuxième terme dans les parenthèses. Celui-ci ne dépend que de la fréquence du faisceau laser et non de son intensité. On peut donc calculer le seuil de puissance laser à partir duquel l'ionisation a une chance de se produire ($\eta_{casc}(t) > 0$) :

$$I_{casc} = \frac{c n_w \varepsilon_0 m_e^2 E_{crit} \omega_{las}^2}{e^2 M_{H_2O}} = 4,9 \times 10^7 \text{ W cm}^{-2} . \quad (3.14)$$

Cette intensité est nettement inférieure aux intensités crête employées dans le présent travail. L'ionisation en cascade doit donc être correctement incluse dans les calculs.

Cette première version du modèle est adaptée à la création de plasma par laser dans l'eau pure. Elle ne peut être utilisée pour la génération plasmonique de nanoplasma sans quelques modifications préalables, exposées au paragraphe suivant.

5. La valeur de E_{crit} est donc nettement supérieure à la barrière d'énergie Δ . Cette différence s'explique par les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion que doit satisfaire l'ionisation par impact. Les impulsions des deux électrons en jeu sont du même ordre de grandeur contrairement à celle des photons dans le cas de la photoionisation. Les deux situations doivent donc être modélisées différemment [117].

6. *Idem.*

3.2 Adaptation du modèle à la génération plasmonique de nanoplasma

3.2.1 Modification de l'équation à taux

Nous utilisons l'approche de Bisker & Yelin [122] pour adapter le modèle précédent au champ proche exalté d'un AuNR-A ($67 \times 10 \text{ nm}^2$). Pour cela, commençons par étudier la cartographie du champ proche exalté (Fig. 3.4). Comme démontré au chapitre 1, l'exaltation externe à l'AuNR est maximale aux extrémités. Or, nous souhaitons maximiser l'exaltation de champ local pour évaluer ses effets. C'est donc dans un petit volume autour d'une extrémité que nous choisissons de modéliser le nanoplasma. Nous définissons la sphère \mathcal{S} , centrée à une extrémité de l'AuNR, de rayon $R_S = 5 \text{ nm}$ (égal au rayon de la partie cylindrique de l'AuNR) et de volume V_S .

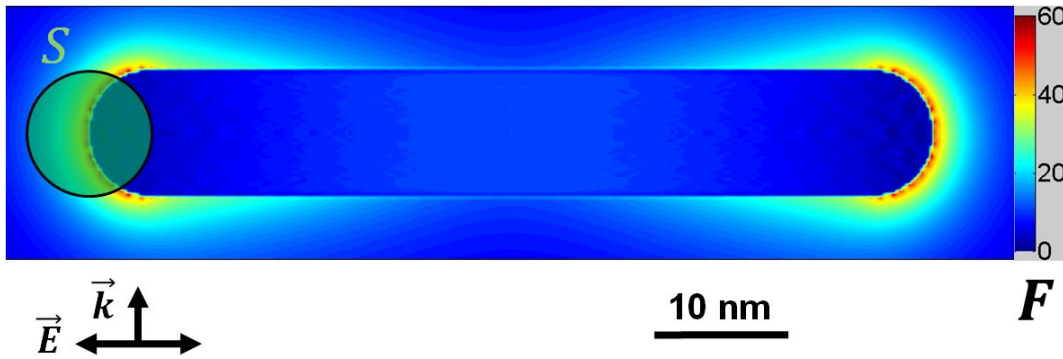


Fig. 3.4 – Exaltation de champ F et choix de la sphère d'étude \mathcal{S} autour de l'extrémité d'un AuNR-A. Adapté de la Fig. 1.18 (voir cette figure pour plus de détails).

Dans notre modèle simplifié, nous calculons une densité de plasma $\rho(t)$ homogène dans la sphère \mathcal{S} . Nous utilisons une équation à taux modifiée de la manière suivante :

- $V_F \rightarrow V_S$. La sphère \mathcal{S} remplace le volume focal, bien que le volume irradié par le laser soit beaucoup plus grand.
- $L \rightarrow R_S$ dans l'expression de η_{diff} en conséquence.
- $I(t) \rightarrow I_{eff}(t) = F_S^2(t)I(t)$, où $F_S(t)$ est le facteur d'exaltation de champ à l'instant t , moyenné sur toute la partie aqueuse de la sphère \mathcal{S} (voir paragraphe suivant). On obtient ainsi une intensité électromagnétique effective. Cela implique une modification du paramètre de Keldysh γ . En utilisant à la fois la valeur maximale d'exaltation ($F_{max} \approx 60$), $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ et $\hbar\omega_{las} = 1,2 \text{ eV}$, on calcule que $\gamma \geq 1,67$. Cette valeur nous place à la limite de l'applicabilité du régime multiphotonique. Toutefois, les résultats de ce chapitre nous permettrons d'affiner ce calcul et de conforter a posteriori l'hypothèse de l'ionisation multiphotonique (voir §3.3.1).
- Emission d'électrons de l'or vers l'eau : nouveau terme $\eta_{gold}(t)$. Nous avons montré au chapitre précédent que l'AuNR irradié émettait des électrons. L'approche thermique (TTM) a conduit à une densité de courant surfacique homogène tandis que le modèle athermal a donné un taux d'émission homogène par unité de volume. Nous utilisons tous les électrons émis dans l'intersection entre \mathcal{S} et l'AuNR. Nous insérons cette émission dans l'équation à taux sous la forme d'un terme de source homogène dans la partie aqueuse de la sphère \mathcal{S} , noté $\eta_{gold}(t)$.

Pour cela, nous définissons V_{\cap} , le volume de l'intersection entre la sphère et l'AuNR, et \mathcal{A}_{\cap} la fraction de l'interface or-eau contenue dans \mathcal{S} . Nous écrivons ensuite pour l'approche thermique :

$$\eta_{gold}^{TTM}(t) = \frac{\mathcal{A}_{\cap}}{V_{\mathcal{S}} - V_{\cap}} \frac{J_0(t) + J_1(t)}{e}, \quad (3.15)$$

et pour le modèle athermal :

$$\eta_{gold}^{ATH}(t) = -\frac{V_{\cap}}{V_{\mathcal{S}} - V_{\cap}} \frac{\partial n_e}{\partial t}. \quad (3.16)$$

Après avoir appliqué l'ensemble de ces changements, on aboutit à une équation à taux modifiée :

$$\frac{d\rho}{dt} = \eta_{MPI}(t) + \eta_{casc}(t)\rho_r(t) + \eta_{gold}(t) - \eta_{diff}\rho(t) - \eta_{rec}\rho^2(t). \quad (3.17)$$

Nous choisissons $\rho(t=0) = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [119]. On vérifie numériquement que ce choix a peu d'influence sur les valeurs maximales de ρ .

3.2.2 Calcul du facteur d'exaltation de champ

L'équation précédente fait intervenir une valeur moyenne du facteur d'exaltation de champ, notée $F_{\mathcal{S}}(t)$, dépendant du temps. Pour la calculer, nous procédons de la manière suivante :

- Tout d'abord, nous réalisons une simulation DDA en utilisant les propriétés optiques initiales de l'or [55]. En effet, la BEM est inadaptée pour calculer la cartographie de F dans un volume proche de l'AuNR (cf. §1.4.3).
- D'après les résultats de cette simulation, nous obtenons un facteur moyen initial $F_{\mathcal{S}}(0) = 26$ dans \mathcal{S} .
- Nous réalisons une simulation analogue en BEM. Nous obtenons à la pointe de l'AuNR (interface externe) $F_{max}(0) = 72$.
- Nous supposons par la suite que le rapport $p = F_{\mathcal{S}}(t)/F_{max}(t)$ est constant et égal à $F_{\mathcal{S}}(0)/F_{max}(0)$, conformément à l'approximation dipolaire.
- A chaque pas de temps, nous ne réalisons qu'une simulation BEM (beaucoup plus rapide) dont nous déduisons $F_{max}(t)$. La valeur moyenne recherchée s'obtient ensuite en multipliant par le rapport p : $F_{\mathcal{S}}(t) = p F_{max}(t)$.

Les deux étapes de calcul ($F_{\mathcal{S}}(t)$ puis $\rho(t)$) sont incorporées au calcul de la réponse aux temps courts (chapitre 2) en utilisant la méthode d'Euler. Nous formons ainsi une seule et même simulation. Les résultats du chapitre 2 sont inchangés.

3.3 Résultats

3.3.1 Production de plasma et claquage optique

La simulation est réalisée selon les mêmes modalités qu’au chapitre 2 (cf. §2.2.6), en ajoutant le calcul de $F_S(t)$ et $\varrho(t)$. La Fig. 3.5 présente l’évolution de $F_S(t)$ selon les deux approches (TTM et modèle athermal). Le résultat est extrêmement analogue à celui de la section efficace d’absorption (cf. §2.2.7) et s’interprète de la même façon. En résumé, les deux modèles prédisent une forte atténuation de plasmon qui se répercute sur $F_S(t)$. Le comportement aux temps courts est dû à l’augmentation de $\varepsilon_2^{ib}(\hbar\omega_{las}, t)$ dont la dynamique est spécifique à chaque modèle (abaissement du seuil interbande). Aux temps plus longs, l’augmentation de $\chi_2^D(\hbar\omega_{las}, t)$ devient prépondérante (valeurs élevées de T_e et T_l). La quasi-thermalisation du gaz électronique induit une proximité entre les résultats des deux modèles. L’écart restant est principalement dû à une valeur de T_l différente. La chute de F_S montre que la prise en compte de la réponse optique transitoire est à nouveau nécessaire au calcul de la génération de plasma (via les expressions modifiées de $\eta_{MPI}(t)$ et $\eta_{casc}(t)$). En particulier, nous pouvons maintenant affiner le calcul grossier du paramètre de Keldysh effectué au paragraphe 3.2.1. Nous y avons déterminé une borne inférieure égale à 1,67 en utilisant l’intensité crête et le facteur d’exaltation maximal $F_{max}(t=0) \approx 60$. Or, nous avons maintenant démontré que F chute avant même que le plus fort de l’impulsion traverse l’AuNR. Une borne inférieure plus précise du paramètre de Keldysh est donc obtenue grâce au maximum temporel du produit $F_{max}^2(t) I(t)$. On obtient ainsi (modèle athermal) $\gamma \geq 3,9$. Cela conforte l’hypothèse de l’ionisation multiphotonique par opposition à l’ionisation tunnel (cf. Fig. 3.3).

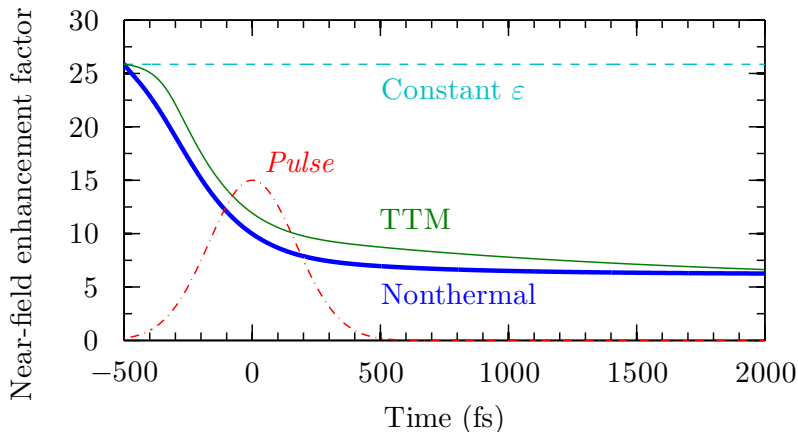


Fig. 3.5 – Facteur de champ local moyen dans la sphère S selon le TTM (vert), le modèle athermal (bleu) et pour des propriétés optiques constantes (pointillés cyan). Les pointillés rouges figurent l’intensité instantanée du laser en unités arbitraires. $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$.

Comparons les résultats de génération de nanoplasma selon les deux approches lorsque cette réponse optique transitoire est prise en compte. Le calcul s’effectue à partir de $F_S(t)$ et des valeurs calculées pour l’émission d’électrons au chapitre précédent (§2.2.7). Les résultats sont présentés en Fig. 3.6 pour les deux approches. Ils mettent en lumière des différences entre les deux modèles qui sont directement issues des différences pour l’émission d’électrons. Le TTM est à nouveau trop simpliste pour rendre compte de la dynamique du nanoplasma. Les raisons précises en ont été exposées au chapitre précédent (§2.2.7). Par conséquent, nous étudierons uniquement le modèle athermal dans la suite. Pour commencer, pour l’intensité crête $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$, la densité maximale de

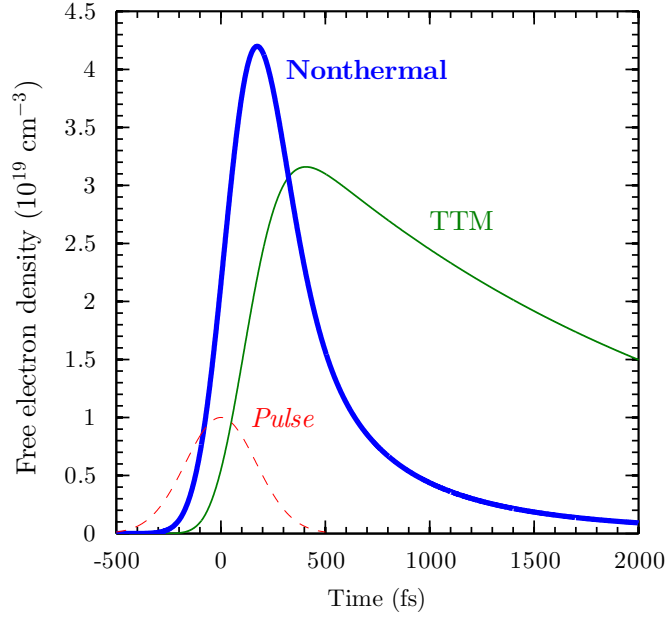


Fig. 3.6 – Densité d'électrons libres $\varrho(t)$ dans \mathcal{S} selon le TTM (vert) et le modèle athermal (bleu) en fonction du temps. Intensité crête : $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$.

plasma atteint seulement $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \ll \varrho_{crit}$. Il s'agit donc d'un plasma sous-critique (nous déterminerons le seuil de claquage optique dans un deuxième temps). Comparons les différents taux intervenant dans l'équation d'évolution du plasma. La Fig. 3.7 représente les taux d'émission depuis le métal $\eta_{gold}(t)$, d'ionisation par cascade $\eta_{casc}(t) \varrho_r(t)$ et de diffusion hors de la sphère $\eta_{diff}(t) \varrho(t)$. Le taux de recombinaison n'est pas représenté car il est négligeable devant ces trois termes, ce qui est attendu pour une impulsion subpicoseconde [117]. En utilisant l'intensité crête et l'exaltation de champ initiale, on calcule également une borne supérieure à l'ionisation multiphotonique : $\eta_{MPI} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ fs}^{-1}$. Celle-ci est inférieure de plusieurs ordres de grandeur aux autres taux. Le phénomène de photoionisation directe de l'eau est donc négligeable, et ce même si on ne prend pas en compte la réponse optique transitoire. On peut avancer que la puissance laser est simplement trop faible pour produire une photoionisation notable (conformément au seuil de $10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ de Vogel *et al.* [117]). Le taux de recombinaison est également négligeable devant le taux de diffusion, ce qui est attendu pour une impulsion subpicoseconde [117].

On en déduit que l'émission d'électrons depuis le métal constitue la principale source d'électrons libres. C'est ce que Boulais *et al.* [37] ont appelé le « régime d'absorption » en référence au rôle prépondérant de l'absorption d'énergie dans le métal. Ces auteurs ont simulé la génération de plasma autour d'un AuNR de dimensions $41 \times 10 \text{ nm}^2$ aligné avec la polarisation d'une impulsion laser femtoseconde (800 nm/45 fs). Ils ont calculé que ce régime est valable pour les fluences inférieures à 3 mJ cm^{-2} , soit une intensité crête égale à $6 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$. Nos résultats sont en accord avec cette gamme de puissances (ici, $I_0 < 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$). La Fig. 3.7 montre également que l'ionisation par cascade joue un rôle minime dans la croissance du plasma. Bien que l'émission d'électrons fournisse suffisamment d'électrons libres pour déclencher ce processus, l'atténuation dynamique de plasmon diminue le champ exalté jusqu'à une valeur trop basse pour que ce mécanisme soit efficace. L'ionisation par cascade serait en revanche importante si l'on supposait des propriétés optiques constantes ($F_S(t) = F_S(0)$, Fig. 3.7, pointillés rouges). Cela démontre encore une fois que l'hypothèse de propriétés constantes mène à une surestimation de la croissance du nanoplasma,

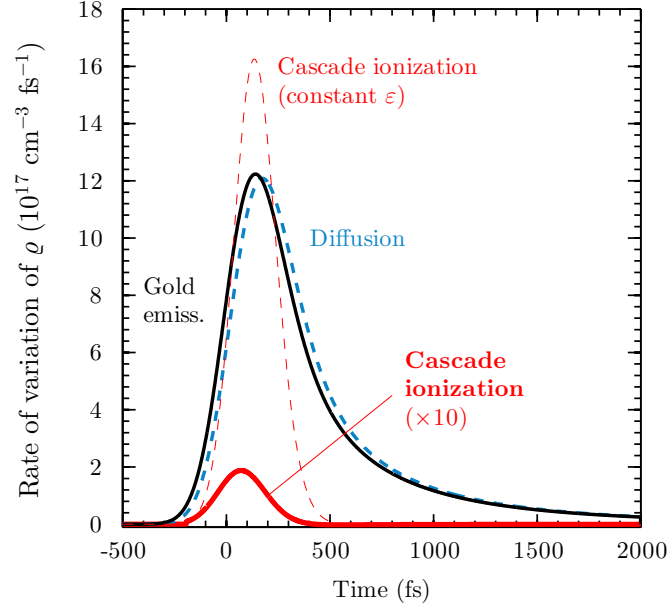


Fig. 3.7 – Modèle athermal, détail des taux intervenant dans l'équation d'évolution de la densité de plasma. Noir : émission depuis le métal $\eta_{gold}(t)$. Rouge épais : ionisation par cascade $\eta_{casc}(t) \varrho(t)$ ($\times 10$). Pointillés bleus : diffusion $\eta_{diff} \varrho(t)$. Pointillés rouges : ionisation par cascade ne tenant pas compte de la modulation transitoire de ε . Intensité crête : $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$.

principalement par surestimation de l'ionisation en cascade. Par ailleurs, V_S est si faible que les pertes par diffusion hors du volume considéré contrebalancent presque l'émission d'électrons du métal ($\eta_{diff} \varrho(t) \approx \eta_{gold}(t)$).

Calculons à présent le seuil de claquage optique. Nous ne considérons pour cela que le modèle athermal, l'approche thermique s'étant révélée inadaptée d'après ce qui précède. Premièrement, il nous faut déterminer le point où la densité de plasma est maximale pour une intensité laser donnée. D'après les résultats ci-dessus, il s'agit de savoir en quel point l'émission d'électrons depuis le métal est maximale. Boulais *et al.* [37] ont prédit que dans le régime d'absorption, la densité maximale de plasma suivait la cartographie de la température électronique, avec un pic près du milieu de l'AuNR. Cependant, les études récentes de microscopie de photoémission d'électrons (PEEM) sur des AuNR pour des puissances laser modérées ont révélé au contraire une émission maximale aux extrémités [45]. Afin de correspondre à la fois à notre hypothèse d'excitation électronique uniforme et aux résultats des expériences PEEM, nous supposons que la densité de plasma atteint son maximum dans la sphère \mathcal{S} . On calcule alors un seuil de claquage optique égal à $I_{th} \approx 6 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ (Fig. 3.8).

Conformément aux études récentes sur le sujet [37, 38, 122], la RPS longitudinale induit un seuil de claquage optique qui est inférieur de plusieurs ordres de grandeur à celui de l'eau pure en l'absence de nanostructure plasmonique ($I_{th}^{pure} > 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ pour des conditions similaires d'irradiation [117]). En outre, malgré un modèle similaire pour la génération plasmonique du plasma, le seuil calculé ici est inférieur à celui de Bisker & Yelin [122] ($I_{th} \sim 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$) alors qu'ils ont utilisé une énergie de photon supérieure. Cela s'explique par le fait qu'ils n'ont pas considéré l'émission d'électrons du métal vers le milieu. Ils ont modélisé la formation du plasma dans le régime dit « de champ proche » [37]. Dans ce régime, c'est l'ionisation multiphotonique

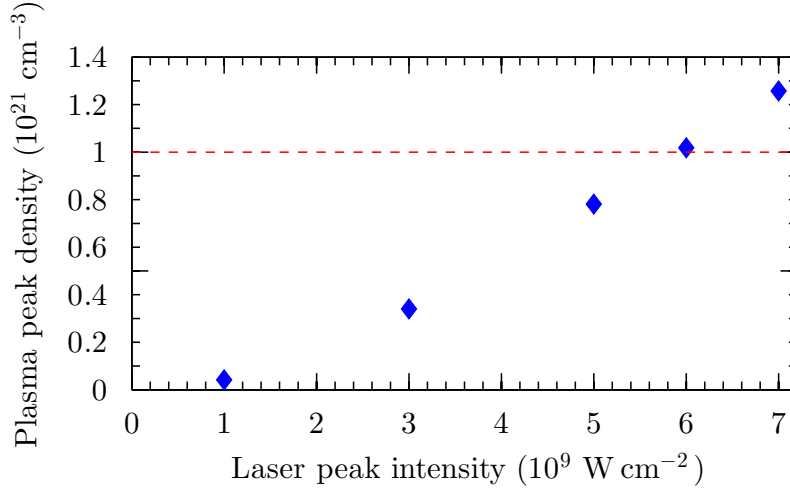


Fig. 3.8 – Densité maximale de plasma dans la sphère S en fonction de l'intensité crête du laser (modèle athermal). Pointillés rouges : densité critique q_{crit} .

dans le champ proche exalté qui fournit les électrons de base du plasma, puis celui-ci croît par ionisation en cascade. Un tel mécanisme nécessite une puissance laser supérieure à celle permettant l'émission d'électrons depuis le métal par absorption de photons [37]. Notre seuil de claquage est plus proche de celui calculé par Boulais *et al.* [37] ($I_{th} \sim 3 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ pour les paramètres notés plus haut). Le léger écart entre les deux valeurs peut être attribué au caractère plus ou moins résonant de l'AuNR par rapport à l'énergie de photon (accord parfait pour Boulais *et al.*, léger décalage dans notre cas).

Remarquons que la densité critique de plasma peut être atteinte avec des électrons libres presque exclusivement issus du métal. Cette observation nous servira dans l'interprétation des résultats du chapitre 5. Il faut également signaler que l'hypothèse de propriétés optiques constantes conduirait une nouvelle fois à un résultat erroné : on sous-estimerait le seuil de claquage optique ($I_{th}^{const} \approx 1,3 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). La dynamique de la génération plasmonique de plasma ayant été établie, il est utile de juxtaposer les résultats avec ceux du chapitre précédent pour avoir une vision d'ensemble de la réponse de l'AuNR dans l'eau aux temps courts.

3.3.2 Réponse globale aux temps courts

Suite aux résultats du chapitre 2 (partie 2) et de celui-ci, nous pouvons maintenant associer la dynamique des échanges d'énergie aux temps courts et la génération de plasma pour un bilan plus complet de la réponse aux temps courts de l'AuNR-A dans l'eau à une impulsion subpicoseconde intense. La Fig. 3.9 en expose les aspects les plus représentatifs. Voici un résumé de ces résultats. Ce travail a mis en évidence deux éléments dont la prise en compte est indispensable à l'ensemble des calculs : le caractère athermal de la distribution électronique et la réponse optique transitoire. Le premier est rendu nécessaire par la dynamique hors-équilibre des électrons du métal aux temps courts, dont les principaux effets sont (i) la prépondérance de l'émission thermionique $e-e$ (Fig. 3.9 (b)) et (ii) le rôle déclencheur de l'émission d'électrons (η_{gold}) dans la dynamique du plasma (Fig. 3.9 (d)).

Nous avons démontré que la réponse optique transitoire (qui consiste principalement en l'atténuation du plasmon, Fig. 3.9 (a)) est également indispensable au vu de la durée de l'impulsion. En effet, 400 fs ne peut être considéré comme infiniment bref sachant que la dynamique des collisions $e-e$ met en jeu un temps caractéristique de l'ordre de la femtoseconde ($\tau_0 = 0,8$ fs, cf. §2.2.3). De plus, le caractère particulièrement intense de l'impulsion modifie les propriétés optiques de façon beaucoup plus marquée que dans la plupart des études analogues. C'est pourquoi la prise en compte des variations transitoires de ces propriétés dans l'absorption et l'exaltation de champ est nécessaire pour calculer précisément à la fois la dynamique des échanges d'énergie et la génération de plasma. A notre connaissance, c'est la première fois que ces deux caractéristiques (réponse optique transitoire et caractère athermal de la distribution) sont prises en compte à chaque pas de temps pour évaluer la génération d'un plasma assistée par plasmon. Parmi les effets, on retiendra principalement une réévaluation à la baisse de l'émission d'électrons (facteur 5), du poids relatif de l'ionisation en cascade (facteur 80) et du seuil de claquage (facteur 5). L'absorption totale d'énergie électromagnétique dans la nanoparticule est également diminuée de moitié, ce qui pourra expliquer la relative stabilité des AuNR dans les expériences du chapitre 4.

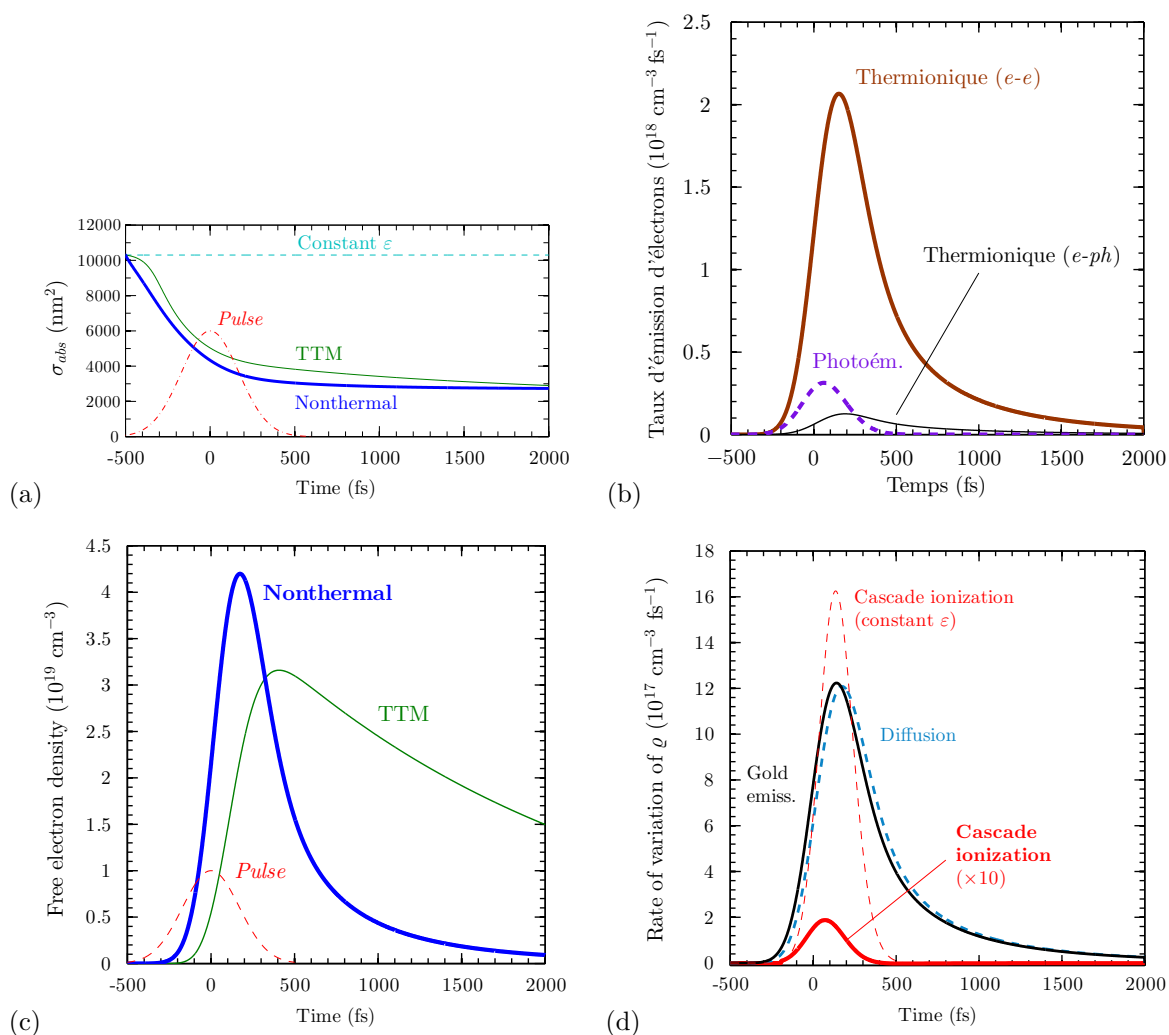


Fig. 3.9 – Résumé de la réponse aux temps courts de l'AuNR-A (dynamique des échanges d'énergie et génération de nanoplasma). Les graphiques sont repris de figures précédentes : (a) Fig. 2.12, (b) Fig. 2.17, (c) Fig. 3.6, (d) Fig. 3.7. $I_0 = 10^9$ W cm⁻².

Conclusion

Ce chapitre était consacré à la génération de nanoplasma par laser pulsé dans l'environnement aqueux d'un AuNR. Il s'agit d'une étude exclusivement numérique. Après avoir introduit les notions de photo-génération de plasma et de claquage optique, nous avons listé les différents régimes d'ionisation par laser (ionisation tunnel ou de champ fort, ionisation multiphotonique et régime mixte). Le type de régime dépend de la valeur du paramètre de Keldysh γ . Nous avons ensuite présenté un modèle simple typique pour calculer la densité de plasma ρ (densité d'électrons libres) dans le cas de l'eau pure. Il prédit l'évolution de ρ suivant une équation à taux. Puis nous avons adapté cette équation au champ proche externe d'un AuNR en incorporant l'exaltation de champ et l'émission d'électrons du métal d'après le chapitre 2. Nous avons abouti à une équation à taux modifiée. Selon cette approche, trois taux contribuent positivement à la densité du plasma : l'émission d'électrons de l'or vers l'eau, l'ionisation multiphotonique de l'eau ($\gamma \geq 3,9$) et l'ionisation en cascade. A l'inverse, deux processus conduisent à des pertes : la diffusion hors du volume considéré et la recombinaison électron-trou dans l'eau. Le modèle est appliqué à une sphère autour de l'extrémité d'un AuNR-A, dans laquelle toutes les grandeurs sont traitées en moyenne (spatiale). Les résultats de ce calcul approché doivent donc être analysés en termes d'ordres de grandeur.

La prise en compte de la réponse optique transitoire provoque une chute du facteur d'exaltation de champ due à l'atténuation de plasmon. Ce résultat confirme qu'il est nécessaire de tenir compte des variations transitoires des propriétés optiques pour calculer correctement la réponse aux temps courts de l'AuNR. En outre, l'émission d'électrons du métal est de loin la principale source de croissance du plasma. Les phénomènes d'ionisation multiphotonique et en cascade sont négligeables à cause de la puissance laser trop faible et de l'atténuation de plasmon, respectivement. Or, seul le modèle athermal permet de rendre correctement compte de l'émission d'électrons (cf. chapitre 2). C'est donc la seule approche fiable pour calculer un ordre de grandeur de la densité de plasma. Enfin, ces deux choix de modélisation (modèle athermal et propriétés optiques variables) conduisent à un seuil de claquage égal à $6 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$, en accord avec certaines études récentes [37].

On peut considérer que les méthodes et les résultats de ce chapitre sont ceux qui ouvrent le plus de perspectives de recherche. Premièrement, notre modèle pourrait être adapté en 2 ou 3 dimensions au prix d'un temps de calcul plus long. Deuxièmement, nous avons signalé que l'équation à taux est un modèle simplifié. Il est possible d'aller plus loin dans l'expression des différents termes de cette équation, notamment en ce qui concerne l'ionisation en cascade.⁷ Par exemple, Boulais *et al.* [37, 38] n'ont pas utilisé la valeur d'énergie critique E_{crit} nécessaire pour une ionisation par impact, cette valeur comportant une part d'arbitraire. A la place, ces auteurs ont calculé indépendamment la densité et l'énergie du plasma pour déterminer un taux d'ionisation en cascade qui dépend directement de l'énergie des électrons libres. Une telle approche nécessite une modélisation complète de l'énergie du plasma (équation supplémentaire). Cette correction à l'approche de Vogel *et al.* est révélatrice d'un manque plus général : la distribution en énergie des électrons du plasma est ici inconnue. Elle peut être calculée par des équations plus complexes que l'équation à taux, comme l'équation à taux multiples ou même une équation de Boltzmann appliquée à l'eau [123].

7. Les termes de pertes (diffusion et recombinaison) présentent moins d'intérêt physique. Quant au terme de photoionisation, il sert plutôt d'initiateur alors que la cascade peut déclencher une avalanche d'électrons jusqu'à atteindre une densité critique.

Enfin, supposons que l'on ait accès à la densité et à la distribution en énergie des électrons du plasma en trois dimensions autour de l'AuNR. Il serait alors possible de calculer l'écrantage de la RPS par le plasma. Cet écrantage serait triple : un plasma critique réfléchit une partie de la lumière, en absorbe une autre et altère la fonction diélectrique de l'eau [37, 124]. Les deux premiers facteurs signifient simplement que toute énergie lumineuse qui ne parvient pas à l'AuNR ne peut pas exciter la RPS. L'effet du troisième serait de décaler spectralement la RPS et de l'atténuer à cause de l'influence de la fonction diélectrique du milieu sur la réponse plasmonique (cf. §1.3.1). C'est l'un des phénomènes modélisés par Boulais *et al.* [37] mais uniquement à partir d'un modèle thermal malgré une résolution temporelle de l'ordre de la femtoseconde. Ils ont calculé que l'apparition d'écrantage requiert un plasma dense, qui lui-même n'est possible que si le métal absorbe beaucoup d'énergie. L'AuNR subit dans ce cas une déformation. En d'autres termes, l'écrantage et l'absorption par le plasma ne seraient pas suffisants pour protéger l'AuNR de la déformation photo-thermique. Toutefois, la question se pose de savoir si une approche générale fondée sur l'équation de Boltzmann (métal et milieu) confirmerait ou infirmerait ces résultats pour des paramètres bien choisis.

Les calculs réalisés dans ce chapitre serviront aussi à interpréter une partie des résultats expérimentaux du chapitre 5. En effet, toute la suite de ce travail sera consacrée à des études expérimentales. Afin de suivre une progression dans la complexité des protocoles, nous commencerons par exposer dans le chapitre qui suit les résultats de photoluminescence d'AuNR.

Chapitre 4

Photoluminescence d’AuNR à signature multiphotonique

Sommaire

4.1 Dispositif expérimental de microscopie de durée de vie de fluorescence	94
4.1.1 Mode imagerie de fluorescence	94
4.1.2 Mode durée de vie de fluorescence (FLIM)	96
4.1.3 Mode anisotropie	96
4.2 Photoluminescence d’un AuNR individuel	97
4.2.1 AuNR individuels dans un hydrogel	97
4.2.2 Dépendance de la luminescence en polarisation de l’excitation (<i>publication</i>)	102
4.2.3 AuNR individuels sur verre	105
4.2.4 Déformation d’un AuNR et effet sur la photoluminescence	108
4.2.5 Limites expérimentales	111
4.3 Photoluminescence d’AuNR en suspension aqueuse	111
4.3.1 Durée de vie de l’état excité	112
4.3.2 Spectre visible	112
4.3.3 Polarisation de l’émission	115
4.4 Mécanisme proposé	118

Introduction

Nous avons présenté jusqu’ici des résultats principalement numériques. Les deux derniers chapitres sont dédiés au contraire à des résultats expérimentaux, à commencer par la caractérisation des propriétés de luminescence des AuNR. On appelle « photoluminescence » la désexcitation radiative non cohérente du métal soumis à une excitation optique. Elle est parfois appelée « fluorescence », cependant pour davantage de clarté nous réserverons cette dernière dénomination aux molécules à niveaux d’énergie discrets. La photoluminescence de l’or a été observée pour la première fois sur un échantillon massif par Mooradian en 1969 [125]. Plus tard, Chen *et al.* [126] ont mis en évidence une photoluminescence à excitation multiphotonique (MPPL). Boyd *et al.* [127] ont mené

une étude systématique des cas linéaire et multiphotonique sur des films minces et démontré l'effet exaltateur de la rugosité. Dès lors, le plasmon de surface localisé a été pointé du doigt comme facteur d'amplification. La photoluminescence a ensuite été observée dans le cas de nanoagrégats d'or [128] puis d'AuNR [129].

Les AuNR sont une plateforme particulièrement efficace pour le processus de photoluminescence grâce à l'amplitude élevée de leur RPS longitudinale (et à la forte exaltation de champ qui en découle). En outre, l'efficacité varie comme le carré du rapport d'aspect [129]. Ces objets sont donc propices à l'étude de la MPPL. Ainsi, Imura *et al.* [130] ont réalisé la première image en MPPL d'un AuNR individuel (par absorption de deux photons). Par ailleurs, la possibilité de réglage de la RPS dans la fenêtre thérapeutique (voir paragraphe 1.3.3) fait des AuNR d'excellents candidats pour l'imagerie de milieux biologiques. Leur efficacité a été démontrée en imagerie *in vitro* [33, 34] et *in vivo* [33] par MPPL à deux photons, ou encore en imagerie par durée de vie de fluorescence (définie dans le paragraphe suivant) [131]. Plus récemment, une MPPL par absorption de trois photons a été enregistrée [42, 51]. C'est ce que nous nous attachons à décrire dans ce chapitre. La MPPL nous intéresse tout autant par ses propriétés fondamentales que son applicabilité aux études biomédicales.

Nous présentons dans une première partie le dispositif expérimental de mesure de la MPPL d'AuNR sous toutes ses configurations. Nous caractérisons ensuite dans deux parties successives la MPPL d'AuNR individuelles puis en suspension aqueuse (mesures d'ensemble). Enfin, nous proposons un modèle qualitatif du processus de MPPL observé. Dans la mesure du possible, chaque partie fera l'objet d'une analyse critique en regard de la littérature. En particulier, nous proposerons dans la dernière partie un mécanisme fondé sur une sélection de modèles existants que nous détaillerons, ceux-ci nécessitant une étude trop poussée pour être simplement passés en revue ici.

Le paragraphe portant la mention « publication » (4.2.2) a trait à sur des résultats que nous avons publiés [51].

4.1 Dispositif expérimental de microscopie de durée de vie de fluorescence

4.1.1 Mode imagerie de fluorescence

Un schéma simplifié du dispositif est présenté en Fig. 4.1 [132]. Un laser pulsé femtoseconde Yb : KGW¹ (*t-pulse 200, Amplitude Systèmes*) délivre des impulsions de durée $\Delta t = 400$ fs, de longueur d'onde $\lambda_1 = 1030$ nm et de fréquence de répétition $f_{rep} = 10$ MHz (faisceau noté IR). Une fraction de l'impulsion est focalisée sur un cristal doubleur de β -BaB₂O₄ (BBO) pour obtenir une impulsion de longueur d'onde $\lambda_2 = 515$ nm retardée d'environ 5 ns par rapport à la première (faisceau noté VIS). Les deux faisceaux sont polarisés linéairement à l'aide de polariseurs. La puissance incidente du faisceau IR est réglée par un modulateur Watt-Pilot et celle du faisceau VIS par des filtres à densité neutre. Grâce à des lentilles de tube et des miroirs dichroïques adaptés pour λ_1 et λ_2 , les deux faisceaux sont focalisés dans le plan focal arrière d'un objectif de microscope inversé à épifluorescence (grossissement $\times 60$, ouverture numérique $N.A. = 0,95$) afin d'obtenir une

1. Cristal de tungstate de gadolinium et de potassium dopé aux ions Ytterbium.

excitation plein champ de l'échantillon. Le microscope (*TE2000-U, Nikon*) permet également une observation plein champ en lumière blanche. Une lame demi-onde permet de modifier l'angle de polarisation du faisceau IR. La lumière émise par l'échantillon est collectée par le même objectif, et via une lentille de tube forme une image sur une caméra dite « dispositif à transfert de charges » ou CCD (*CoolSnap HQ2, Photometrics*). Le spectre de cette émission peut également être mesuré par un spectromètre (*Maya 2000 Pro, OceanOptics*). Sur le chemin optique de l'émission, les miroirs dichroïques sélectifs de λ_1 et λ_2 effectuent un premier filtrage des réflexions éventuelles des faisceaux excitateurs. Un second filtrage est effectué par un filtre coupe-bande centré en 517 nm. Ce dernier filtre coupe également l'infrarouge. Les images et les spectres sont analysés par ordinateur (logiciels *WinView, ImageJ Micro-Manager, SpectraSuite, Igor Pro 6.3*).

Le dispositif permet en principe l'étude de tous les types de luminescence, cependant il est plus adapté à la caractérisation de la fluorescence de molécules excitées à la longueur d'onde λ_2 [132–134]. Il tient son nom de ce processus, défini comme la photoluminescence d'une molécule correspondant à une transition entre deux états de même multiplicité de spin [135]. Nous nous intéresserons à ce phénomène au chapitre 5, où nous détaillerons également son mécanisme. Dans le présent chapitre, a contrario, nous n'étudions que la photoluminescence de l'or excitée avec le faisceau IR tandis que le faisceau VIS n'est *pas* utilisé.

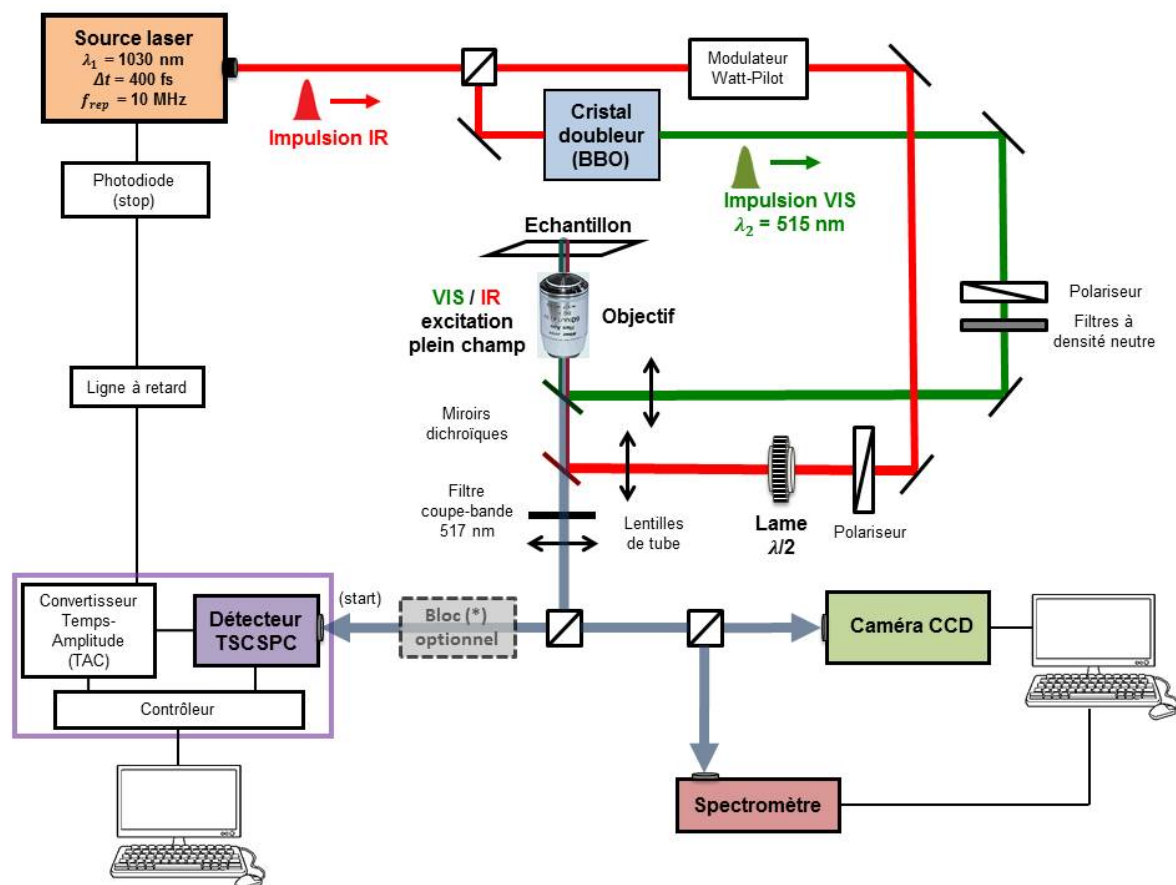


Fig. 4.1 – Schéma du dispositif de microscopie de durée de vie de fluorescence [132]. CCD : dispositif à transfert de charges. TSCSPC : Comptage de photons uniques résolu en temps et en espace. (*) Le bloc optionnel représente l'ensemble des éléments du mode « anisotropie » (voir paragraphe 4.1.3).

4.1.2 Mode durée de vie de fluorescence (FLIM)

Outre des images en intensité de luminescence, le dispositif permet d'obtenir des images de la durée de vie de l'état excité dans le processus de photoluminescence (qu'il s'agisse de fluorescence ou non). La technique porte en anglais le nom de « Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy » ou FLIM. Elle est représentée sur la partie gauche de la Fig. 4.1. La caméra CCD est remplacée par un compteur de photons uniques résolu en temps et en espace (détecteur TSCSPC, prototype obtenu auprès de l'Institut de Neurobiologie de Magdeburg). Un convertisseur temps-amplitude (noté TAC) effectue la synchronisation entre la source laser et le détecteur TSCSPC à l'aide d'une ligne à retard (*Modèle 792, Phillips Scientific*). De cette façon, le détecteur enregistre à chaque impulsion IR excitatrice une fraction des photons émis en retour par l'échantillon dans une fenêtre de 50 ns. L'origine des temps de cette fenêtre correspond à l'instant d'émission de l'impulsion IR. Comme tout système d'imagerie, le système mesure en plus de l'instant d'émission les coordonnées d'émission des photons. La fréquence de répétition des impulsions permet d'accumuler les données et de fournir une image moyenne au bout d'une durée d'acquisition allant de quelques secondes à une heure selon les conditions expérimentales. On obtient alors deux types de données : une image en durée de vie qui représente la dépendance spatiale de la durée de vie de l'état excité² (Fig. 4.2 (a)) et une courbe de « déclin » (Fig. 4.2 (b)) qui représente le nombre de photons émis en fonction du temps, intégré sur toute l'image. Il donne accès à la durée de vie moyenne de l'état excité. La résolution temporelle du système est d'environ 60 ps. L'acquisition des données se fait grâce à un logiciel spécialement développé [132] et leur post-traitement avec *Igor Pro 6.3*. Dans le présent travail, nous n'utiliserons que les informations fournies par la courbe de déclin (sans l'image FLIM) pour analyser la photoluminescence de l'or.

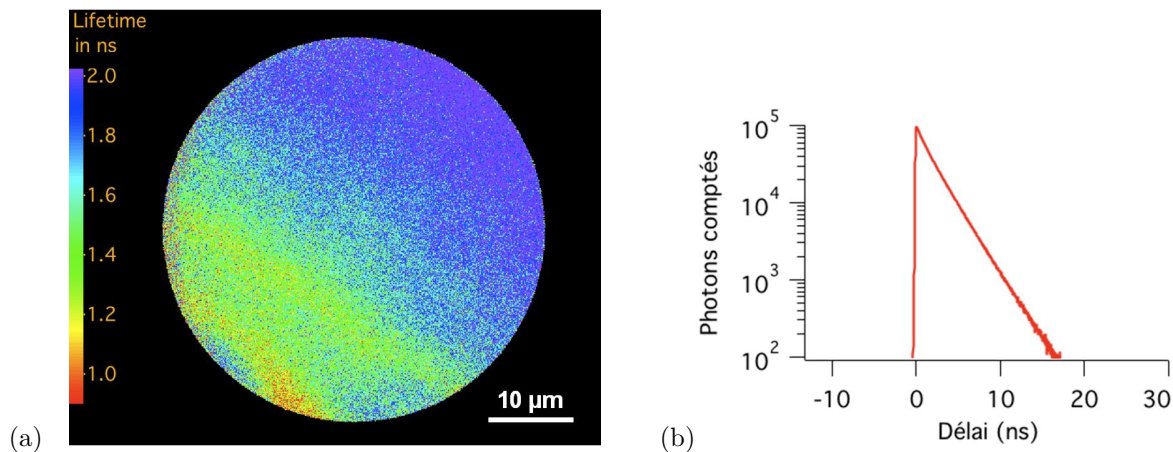


Fig. 4.2 – (a) Exemple d'image FLIM de rhodamine B dans l'eau. L'échelle de couleur représente une échelle de durée de vie de l'état excité (en ns). (b) Exemple de déclin de rhodamine B dans l'eau (échelle semi-log). Le caractère rectiligne révèle que l'intensité est une fonction mono-exponentielle décroissante du temps. Il n'y a donc qu'une seule durée de vie mesurée.

4.1.3 Mode anisotropie

Le dispositif présenté ci-dessus (Fig. 4.1) peut être modifié en intercalant avant le détecteur TSCSPC un montage de séparation des polarisations. On obtient la configuration dite « d'aniso-

2. Celle-ci est aussi appelée « durée de vie de fluorescence ».

otropie de fluorescence » dont le principe est schématisé sur la Fig. 4.3 [132]. Le dispositif de base (décrit précédemment) fournit une image dont la polarisation est inconnue. Un masque permet de sélectionner une moitié de cette image. A partir de cette image tronquée, un prisme de Glan-Taylor permet de séparer les polarisations p (parallèle à l'excitation) et s (orthogonale à l'excitation). Un pentaprisme dévie le faisceau polarisé s pour obtenir une moitié d'image complémentaire de celle formée par le faisceau polarisé p . Après focalisation, on obtient sur le détecteur une image reconstituée avec les deux moitiés d'image. Chacune contient les informations (intensité et durée de vie de fluorescence) relative à l'une des polarisations, et ce pour le même champ d'observation. Ce dernier ne couvre que la moitié du champ de vue du dispositif en mode « standard ».

Le mode anisotropie permet de mesurer l'anisotropie de l'émission dans un processus de photoluminescence. Etant donné une excitation polarisée linéairement, une méthode consiste à mesurer le rapport I_{\parallel}/I_{\perp} , où I_{\parallel} et I_{\perp} sont les intensités d'émission polarisées parallèlement et orthogonalement à l'excitation, respectivement [135]. Grâce au comptage de photons uniques résolu en temps et en espace, le montage présenté ici permet de mesurer les dépendances spatiale et temporelle de ce rapport, dans les limites de résolution spatiale (limite de diffraction) et temporelle (environ 60 ps) du système. Nous l'appliquerons à la photoluminescence de l'or au cours de l'étude sur les AuNR en suspension aqueuse.

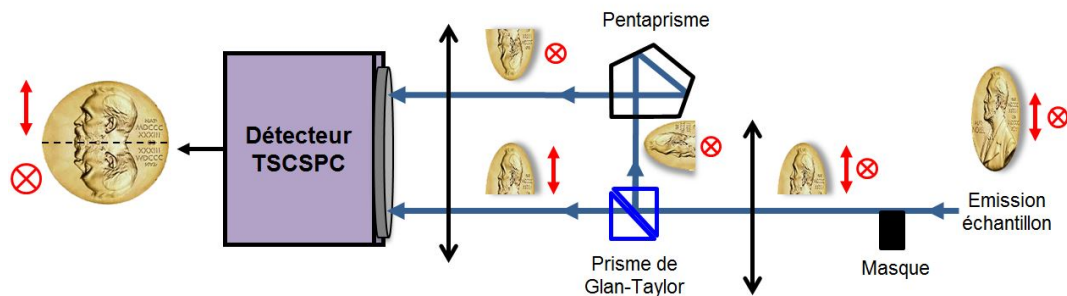


Fig. 4.3 – Principe du montage en anisotropie correspondant au bloc optionnel de la Fig. 4.1. Un masque sert à tronquer l'image de polarisation inconnue. Le prisme de Glan-Taylor sépare les polarisations. A l'aide d'un pentaprisme, on reforme sur le détecteur une image complète constituée de deux moitiés d'image contenant chacune l'une des polarisations [132].

4.2 Photoluminescence d'un AuNR individuel

4.2.1 AuNR individuels dans un hydrogel

Nous concentrons notre attention en premier lieu sur l'étude d'AuNR dans un environnement d'intérêt biomédical, c'est-à-dire dans des conditions optiques et mécaniques proches de celles rencontrées en imagerie *in vitro*, en imagerie *in vivo* ou en thérapie. A ce titre :

- les AuNR sont étudiés individuellement. En effet, la faible dose de nanoparticules employée pour les études biomédicales limite les effets collectifs.
- le milieu environnant des AuNR doit être similaire au milieu biologique d'un point de vue optique et mécanique.

Nous choisissons donc de disperser des AuNR-A dans des hydrogels. Les caractéristiques des AuNR-A ont été étudiées au chapitre 1. Les hydrogels, quant à eux, sont constitués d'un réseau de polymères de degré de réticulation variable capable d'absorber de l'eau. Ce type de matériau peut présenter des propriétés mécaniques similaires à celles des tissus biologiques [136]. Les hydrogels ont de nombreuses applications biomédicales, notamment en administration contrôlée de médicaments [137]. Par ailleurs, leur richesse en eau leur confère un indice de réfraction proche de celui de l'eau (voir ci-dessous). Enfin, bien qu'ils contiennent de l'eau, leur rigidité est suffisante pour immobiliser les AuNR, ce qui facilite grandement l'étude de nanoparticules individuelles. Nous sélectionnons deux polymères : le poly(alcool vinylique) (PVA) et le chitosane. Les monomères sont représentés en Fig. 4.4.

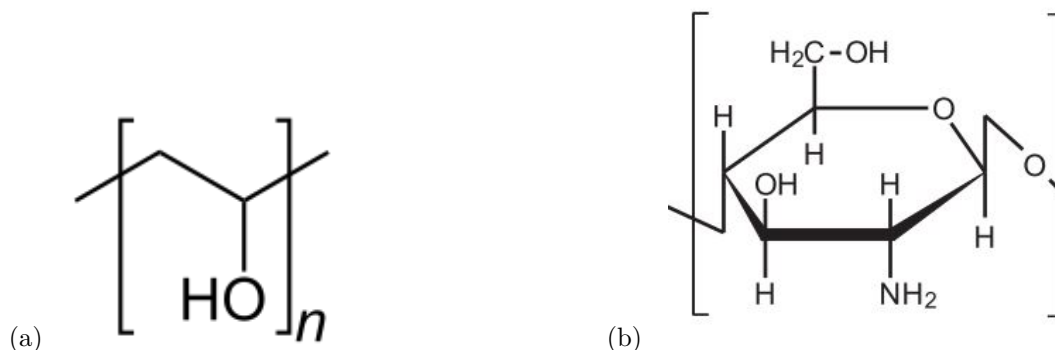


Fig. 4.4 – (a) Monomère de poly(alcool vinylique). (b) Monomère de chitosane.

Vérifions tout d'abord l'indice de réfraction des deux hydrogels par spectroscopie à interférences en transmission. Etant donné un film mince d'épaisseur d , d'indice de réfraction n et de coefficient d'extinction κ placé dans l'air, le spectre de transmittance à travers le film en incidence normale, noté $T(\lambda)$, est donné par [138] :

$$T(\lambda) = \frac{(1 - R)^2 \left(1 + \frac{\kappa^2}{n^2}\right)}{\exp(\alpha d) + R^2 \exp(-\alpha d) - 2 R \cos(\Delta\phi)} \quad (4.1)$$

où $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ est le coefficient de réflectance à une interface (identique pour les deux interfaces d'après les lois de Snell-Descartes), $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ le coefficient d'absorption et $\Delta\phi = 4\pi n \frac{d}{\lambda}$ le déphasage dû à deux réflexions successives dans la cavité constituée par le film. Le déphasage dû à la traversée d'une interface est supposé nul. Pour un matériau faiblement absorbant (ce que l'on vérifie ici à l'œil nu), on peut écrire $\kappa \ll n$. La transmittance peut alors se mettre sous la forme :

$$T(\lambda) = \frac{A}{B - C \cos(\Delta\phi)} \quad (4.2)$$

avec

$$A = 16 n^2 \exp(-\alpha d) \quad (4.3)$$

$$B = (n + 1)^4 + (n - 1)^4 \exp(-2 \alpha d) \quad (4.4)$$

$$C = 2(n - 1)^2 \exp(-\alpha d) . \quad (4.5)$$

Le spectre $T(\lambda)$ présente donc des interférences de période $\Delta\phi$.

Nous fabriquons des films minces de PVA et de chitosane par coulage. Pour cela, nous préparons des solutions aqueuses de PVA (2% en masse) et de chitosane (1% en masse) suivant le protocole décrit en annexe C. Nous coulons chaque solution dans un cristalliseur afin d'obtenir une solution d'une épaisseur de l'ordre du millimètre. Les solutions sont laissées à évaporer sous une hotte à température ambiante pendant plusieurs jours. Le film de PVA obtenu est placé dans une étuve à 145°C pendant 90 minutes pour réticuler au maximum le polymère [139]. Le film de chitosane n'est pas modifié. Nous obtenons finalement deux films d'une dizaine de micromètres d'épaisseur. Pour chaque film, nous enregistrons le spectre de transmission sous un microscope en utilisant une lumière blanche. Les résultats sont présentés en Fig. 4.5. Nous nous plaçons dans la partie du spectre où $T(\lambda)$ est quasi-périodique (plage 650 – 800 nm). Les spectres expérimentaux sont alors en bon accord avec l'équation 4.2 en utilisant les paramètres du tableau 4.1. Par conséquent, les hydrogels ont un indice optique très proche de celui de l'eau ou d'un milieu biologique ($n = 1,33$).³ L'indice obtenu est différent de ceux des polymères à l'état pur, proches de 1,52 [140, 141]. C'est la preuve que les hydrogels contiennent une quantité importante d'eau tout en restant rigides.

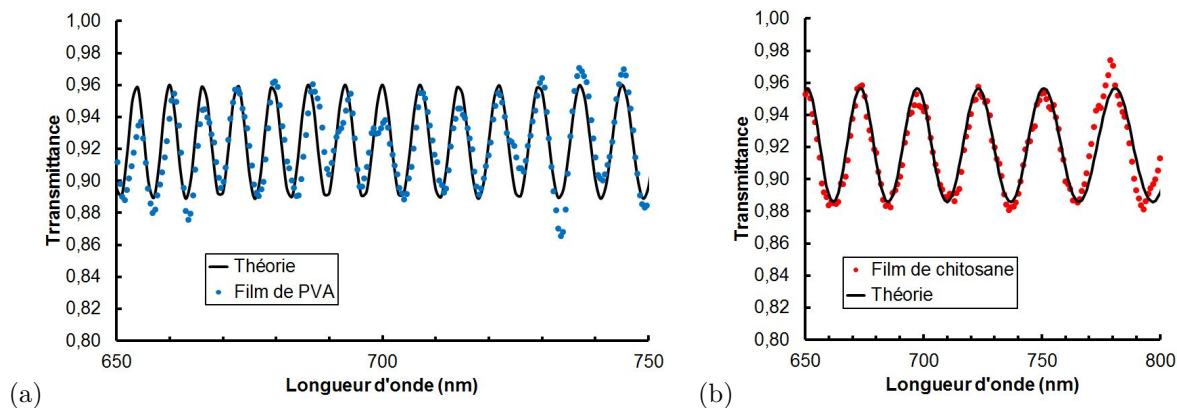


Fig. 4.5 – Spectre de transmittance de films minces d'hydrogel. (a) PVA (b) Chitosane. Les courbes théoriques utilisent l'expression 4.2 avec les paramètres du tableau 4.1 spécifiques à chaque matériau.

Nous cherchons ensuite à fixer les paramètres de fabrication de films minces de ces deux hydrogels. Des films de faible épaisseur permettront (i) de limiter la concentration en AuNR dans un même champ de vue du microscope et (ii) de limiter à l'image le bruit dû à la fluorescence éventuelle du polymère ou d'impuretés.

3. Cela ne signifie pas pour autant qu'un film mince d'hydrogel sur un substrat constitue un milieu équivalent à l'eau d'un point de vue plasmonique. Le substrat influence la réponse optique comme nous le montrerons au paragraphe 4.2.3. L'épaisseur du film peut également jouer un rôle.

Matériau	n	d (μm)	α (10^3 m^{-1})
PVA	1,33	26,05	1,5
Chitosane	1,33	7,34	5,8

Tab. 4.1 – Indice de réfraction, épaisseur et coefficient d'absorption des films d'hydrogel d'après les mesures de spectroscopie à interférences en transmission.

Le protocole est le suivant :

- Une solution aqueuse de 2% en masse de PVA (respectivement 1% en masse de chitosane) est filtrée à l'aide de filtres à seringue de taille de pore $0,45 \mu\text{m}$.
- Une lamelle de microscope en verre borosilicate d'environ $170 \mu\text{m}$ d'épaisseur est traitée par un plasma de dioxygène à basse pression.
- Nous plaçons le substrat dans un *spincoater* (*RC5, Microtech*) pour enduction centrifuge (*spincoating*) des solutions.
- Nous déposons une goutte de $100 \mu\text{L}$ de solution souhaitée sur le substrat.
- Pour un film de PVA, nous procédons à l'enduction centrifuge en deux étapes : 300 tr min^{-1} pendant 5 secondes (accélération de $100 \text{ tr min}^{-1} \text{ s}^{-1}$) puis 3000 tr min^{-1} pendant 60 secondes (accélération de $300 \text{ tr min}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Pour un film de chitosane, la deuxième étape s'effectue à 4000 tr min^{-1} , les autres paramètres étant inchangés.
- Dans le cas du film de PVA, celui-ci est placé à l'étuve à 145°C pendant 90 minutes, tandis que le film de chitosane est laissé à évaporer à température ambiante sous hotte pendant 6h minimum.

Les films sont caractérisés au microscope à force atomique (*JPK*). Nous rayons le film en son milieu afin d'en mesurer l'épaisseur. La Fig. 4.6 présente une coupe de la topographie mesurée pour chaque hydrogel. Les films de PVA mesurent environ 46 nm d'épaisseur, ceux de chitosane 50 nm . Dans les deux cas, l'épaisseur est de l'ordre de la taille des AuNR-A ($10 \times 67 \text{ nm}^2$), ce qui assure un petit nombre d'AuNR par champ de vue et un bon rapport signal sur bruit.

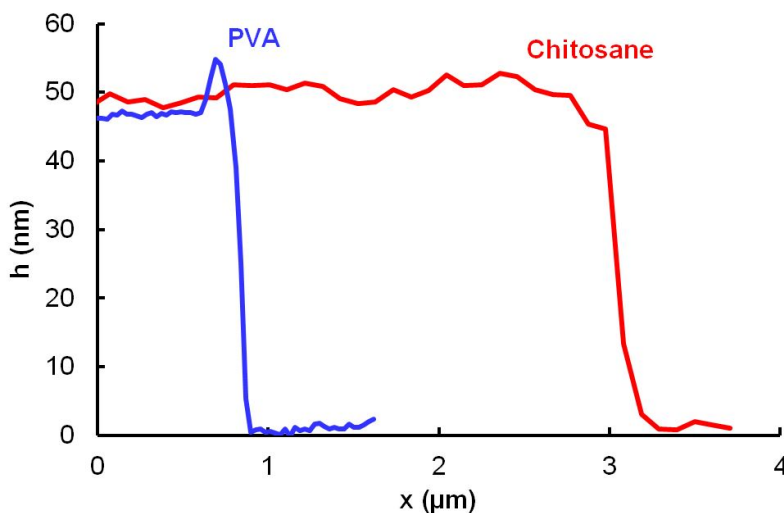


Fig. 4.6 – Coupe de la topographie de films de PVA et de chitosane mesurée au microscope à force atomique. Les zones de basse altitude correspondent au substrat nu suite à la rayure des films. Nous mesurons une épaisseur d'environ 46 nm pour le PVA et 50 nm pour le chitosane.

Les propriétés des films d'hydrogel étant à présent établies, nous entreprenons de fabriquer des films contenant des AuNR. Pour cela, nous centrifugeons 1 mL de suspension d'AuNR-A commerciale à 7000 tr min^{-1} pendant 3 minutes pour éliminer l'excès de CTAB. Le surnageant est retiré et le culot est dilué selon une procédure qui dépend de l'hydrogel choisi. Dans le cas du PVA, le culot est directement mélangé à 1 mL de solution aqueuse de 2% en masse de PVA (filtrée au préalable). La suspension est ensuite agitée par un agitateur vibrant pendant 15 secondes puis plongée dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 10 minutes. Dans le cas du chitosane, la solution étant plus visqueuse, la même procédure ne permettrait pas une bonne dispersion des AuNR. Le culot est d'abord dilué dans $100 \mu\text{L}$ d'eau Milli-Q. La suspension est agitée à l'agitateur vibrant pendant 15 secondes puis plongée dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 10 minutes. Ensuite la suspension est mélangée à 1 mL de solution de 1% en masse de chitosane. Le mélange résultant est à nouveau agité et passé aux ultrasons dans les mêmes conditions. Enfin, quel que soit l'hydrogel, nous fabriquons avec la suspension obtenue un film mince par enduction centrifuge selon le protocole décrit précédemment pour les hydrogels seuls. Nous obtenons un échantillon schématisé en Fig. 4.7.

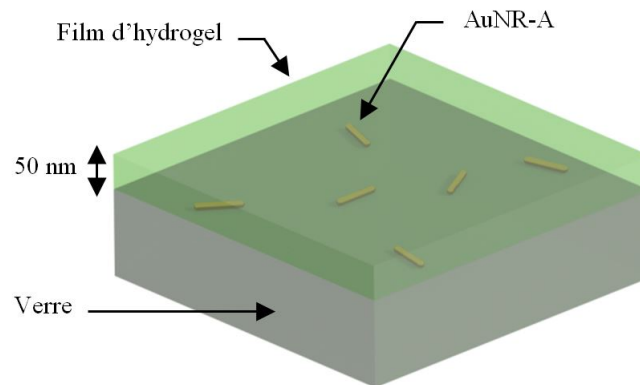


Fig. 4.7 – Schéma d'un échantillon obtenu par *spincoating*. L'hydrogel peut être du PVA ou du chitosane selon les échantillons.

Les films sont caractérisés au microscope optique. Comme les AuNR-A sont plus petits que la limite de diffraction (300 à 400 nm) et qu'ils absorbent peu dans le spectre visible, ils n'apparaissent en champ clair que comme des taches apparemment sphériques et faiblement contrastées (Fig. 4.8 (a)) difficiles à distinguer des impuretés. En revanche, sous irradiation IR uniquement (longueur d'onde $\lambda_1 = 1030 \text{ nm}$, énergie de photon $\hbar\omega = 1,2 \text{ eV}$), les AuNR présentent dans les deux hydrogels une luminescence avec un bon rapport signal sur bruit (Fig. 4.8 (b) et (c)). La lumière observée ne peut être due à la diffusion ou à la réflexion de l'impulsion excitatrice. Il y a deux raisons à cela. D'une part, le détecteur CCD a une sensibilité quasi-nulle en-dehors du spectre visible. D'autre part, l'excitation est filtrée par le miroir dichroïque correspondant et le filtre coupe-bande (Fig. 4.1). Pour les mêmes raisons, il ne peut s'agir d'une émission de photons d'énergie *inférieure* à $\hbar\omega$. C'est une première indication que l'émission observée est due à l'absorption de photons multiples. Nous confirmerons cette hypothèse dans les paragraphes suivants. Il n'est pas exclu à ce stade que les AuNR génèrent éventuellement un second harmonique⁴ (515 nm), mais une telle onde serait filtrée par le filtre coupe-bande et ne peut pas être détectée. L'émission de lumière observée est donc de la photoluminescence. Les images sont d'ailleurs similaires à celles qui sont présentées dans d'autres travaux sur la luminescence des AuNR [47, 142].

4. Les harmoniques d'ordre supérieur sont hors du spectre visible donc indétectables.

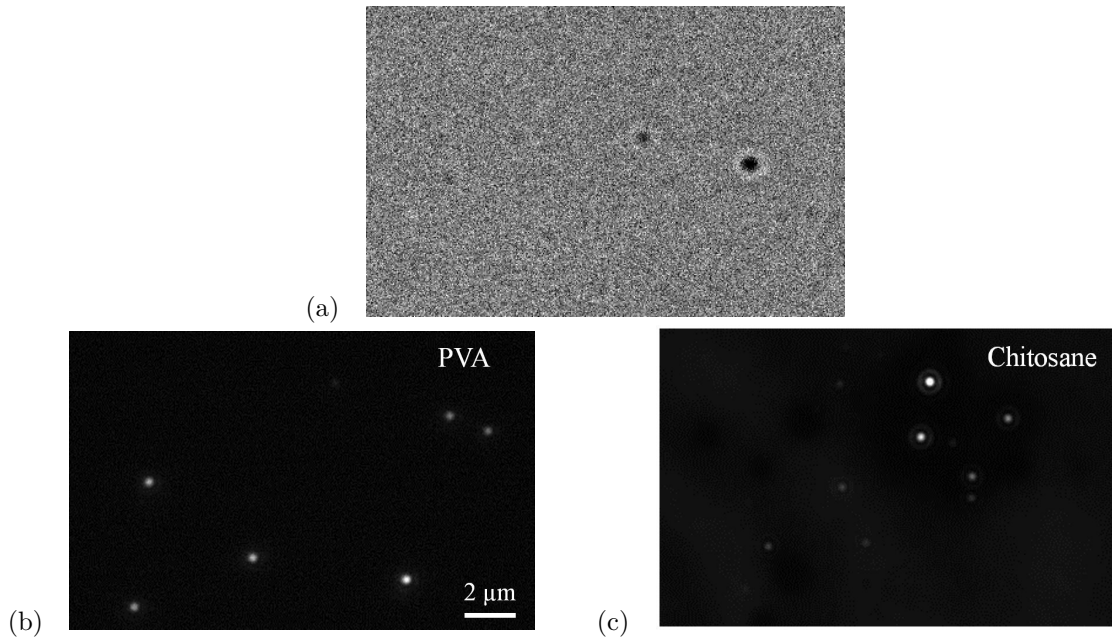


Fig. 4.8 – Images au microscope optique (caméra CCD) d’AuNR-A dans un hydrogel (a) en lumière blanche (champ clair) (b), (c) en photoluminescence sous excitation IR pulsée plein champ dans le PVA et dans le chitosane, respectivement. L’excitation est polarisée linéairement.

La Fig. 4.8 appelle plusieurs remarques. En premier lieu, nous supposons pour le moment que c’est l’or qui est à l’origine de la photoluminescence. Nous le démontrerons dans les paragraphes suivants. L’intensité de photoluminescence dépend du nano-objet mais elle est présente dans les deux hydrogels. En outre, elle est stable sur une durée de l’ordre de la dizaine de minutes aux puissances laser considérées. Nous supposons donc que ces conditions d’irradiation ne modifient pas les nano-objets de manière irréversible sur une échelle de temps de l’ordre de la minute. La position des nano-objets est également stable à cette échelle de temps, ce qui rend les échantillons propices à une étude plus poussée.

4.2.2 Dépendance de la luminescence en polarisation de l’excitation (*polarisation*)

Afin d’analyser le processus à l’origine de la photoluminescence, nous faisons varier l’angle de polarisation de l’excitation IR grâce à une lame demi-onde tout en conservant une polarisation linéaire. Nous étudions alors la réponse en intensité de photoluminescence d’un AuNR individuel dans un film de PVA. Les images produites sont présentées en Fig. 4.9. L’intensité dépend fortement de l’angle de polarisation de l’excitation. Pour préciser cette dépendance, nous mesurons l’intensité de la photoluminescence de trois AuNR isolés en fonction de l’angle de polarisation de l’excitation (l’AuNR n°1 correspond aux images de la Fig. 4.9). **Les résultats présentés en Fig. 4.10 ont été publiés [51].** Nous nous attachons à présent à les interpréter. Pour chaque AuNR, la dépendance en angle de polarisation est modélisée par une expression analytique de la forme $K \cos^6(\theta - \theta_0)$ où θ est l’angle de polarisation, θ_0 l’angle correspondant au maximum d’émission et K un paramètre indépendant de l’angle (Fig. 4.10 (b)). La dépendance angulaire très marquée montre que la photoluminescence provient de l’excitation d’un seul plasmon, c’est-à-dire pour $\lambda_1 = 1030$ nm, le plasmon longitudinal [33]. Aucune photoluminescence n’est visible lorsque $|\theta - \theta_0| =$

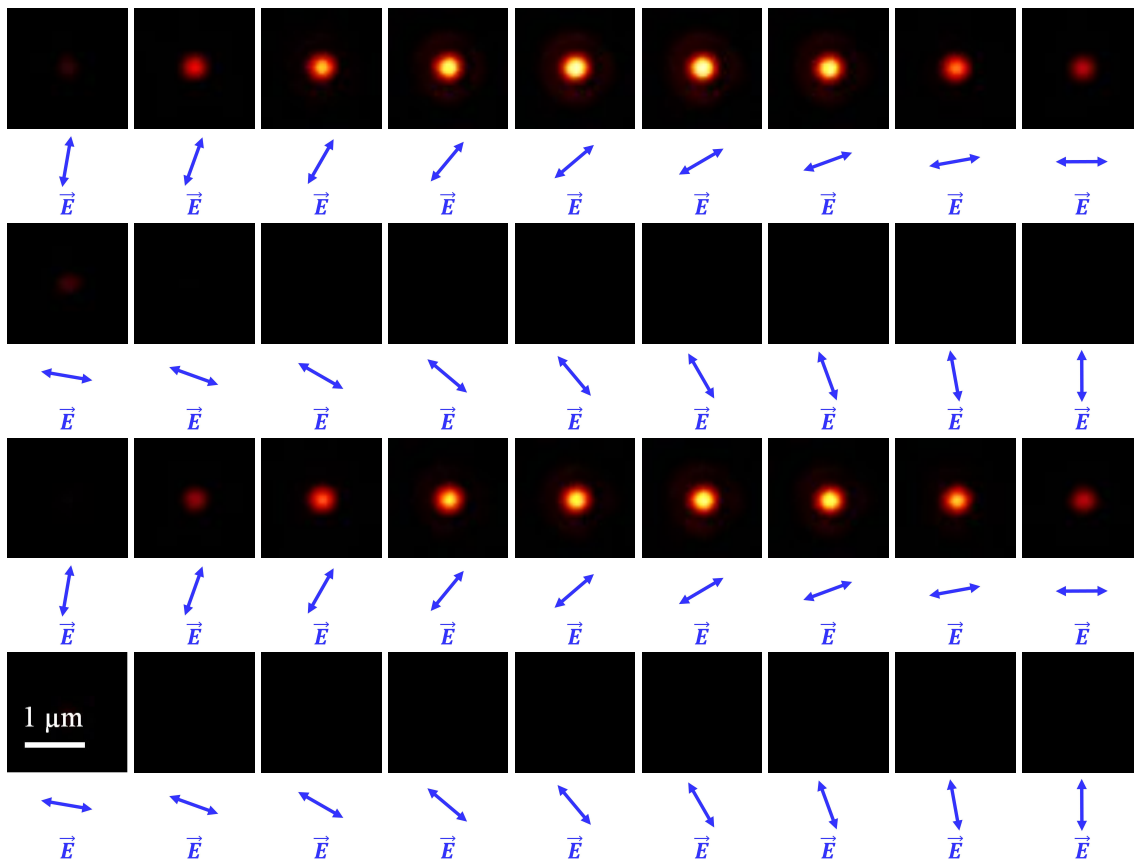


Fig. 4.9 – Photoluminescence d'un AuNR-A dans un film de PVA en fonction de l'angle de polarisation de l'excitation (impulsions IR polarisées linéairement, intensité crête $2 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). Deux cycles successifs sont représentés dans l'ordre chronologique de gauche à droite. Le pas en angle est de 10° . Fausses couleurs.

90° . L'effet de la RPS transverse est donc indétectable. Or, seule la composante du champ électrique incident parallèle à l'axe de l'AuNR peut exciter le plasmon longitudinal. Un champ incident d'amplitude E_0 induit donc dans l'AuNR une énergie absorbée et une intensité de champ local proportionnels à $[E_0 \cos(\theta - \theta_0)]^2$, donc à $I_0 \cos^2(\theta - \theta_0)$ où I_0 est l'intensité crête incidente [33]. L'étude de la relation entre l'intensité de photoluminescence et $\cos^2(\theta - \theta_0)$ est donc analogue à une étude de la dépendance en flux incident. En particulier, cette analyse livre des informations sur le nombre de photons absorbés pour déclencher le processus. Cette technique a été utilisée avec succès par d'autres groupes pour identifier une MPPL à 2 photons [20, 33]. Nous appliquons donc cette méthode en traçant l'intensité de photoluminescence en fonction de $\cos^2(\theta - \theta_0)$ en échelle log-log (Fig. 4.10 (c)). Une régression linéaire révèle une excitation à 3 photons pour les trois AuNR étudiés. Cela confirme la signature multiphotonique de la photoluminescence, qui sera désormais abrégée en MPPL.⁵ A notre connaissance, seule une autre étude a récemment mis en évidence ce phénomène (à 3 photons) dans le cas des AuNR [42]. D'autres groupes ont établi l'existence d'une MPPL à 3 photons pour des nanoparticules d'or de forme différente, dans d'autres milieux [143, 144].

5. Nous préférons évoquer une « signature multiphotonique » qu'employer le terme « photoluminescence à 3 photons ». En effet, cela pourrait sous-entendre un processus purement non-linéaire issu de l'absorption cohérente de 3 photons. Un processus linéaire n'est pourtant pas exclu [46, 48] et c'est au sens large qu'il faut également comprendre l'appellation « photoluminescence multiphotonique » (MPPL). Les détails du mécanisme seront étudiés au paragraphe 4.4.

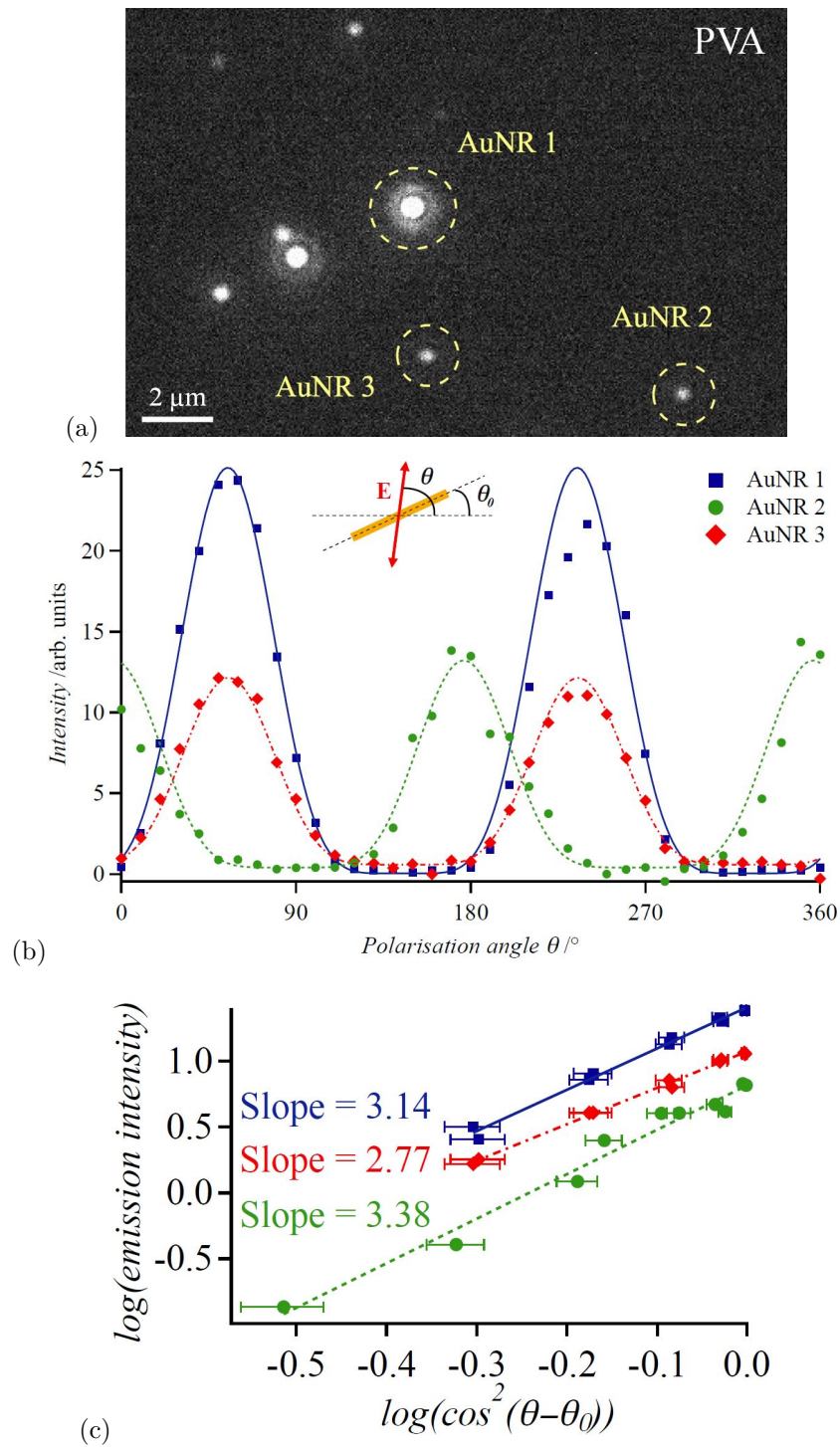


Fig. 4.10 – (a) Photoluminescence d'AuNR-A dans un film de PVA (excitation IR pulsée, $I_0 = 2 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). (b) Intensité de photoluminescence en fonction de l'angle θ de polarisation de l'excitation. Les barres d'erreur sont contenues dans les points. Les données sont modélisées par des expressions de la forme $K \cos^6(\theta - \theta_0)$ où θ_0 et K sont des paramètres sans contraintes. (c) Intensité de photoluminescence en fonction de l'intensité relative de la composante du champ incident parallèle à l'axe de l'AuNR, c'est-à-dire $\cos^2(\theta - \theta_0)$ (échelle log-log). Les données de (c) sont extraites d'un intervalle de 90° centré au maximum d'intensité. Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté. **Ces résultats ont été publiés [51].**

Les trois AuNR étudiés présentent des différences entre leurs signaux de MPPL. D'une part, l'angle correspondant au maximum d'intensité peut varier à cause de l'orientation aléatoire des AuNR. D'autre part, l'intensité peut varier du simple au double pour trois principales raisons. La première est la dispersion de taille dans la suspension initiale de AuNR qui peut occasionner une efficacité variable de la RPS longitudinale à la longueur d'onde λ_1 . La deuxième est l'inhomogénéité de I_0 dans le champ de vue due au profil gaussien de l'impulsion. La troisième est la présence éventuelle de deux AuNR au lieu d'un au sein d'une tache de diffraction unique. Le signal noté « AuNR 1 » étant environ deux fois plus intense que les autres, celui-ci pourrait par exemple s'expliquer par la simple somme des MPPL de deux AuNR indépendants. Afin de vérifier qu'un AuNR unique produit bien une MPPL détectable, et d'une manière plus générale, relier les propriétés de MPPL à une caractérisation morphologique des nanoparticules, nous étudions dans les paragraphes suivants la MPPL d'AuNR dans l'air.

4.2.3 AuNR individuels sur verre

Nous cherchons à présent à corrélérer les propriétés optiques des AuNR (absorption, MPPL) à leur morphologie et leur milieu. Pour cela, nous ajoutons au dispositif précédemment employé un microscope à force atomique (noté AFM, de marque *JPK*) en mode contact intermittent (*tapping*) par-dessus l'échantillon. Il doit permettre une caractérisation topographique des AuNR. Cette technique a été utilisée par Bouhelier *et al.* [142] ou encore Wang *et al.* [145]. Ces deux groupes ont ainsi mis en évidence la relation entre la morphologie et l'orientation d'AuNR (et de bipyramides d'or) d'une part, et leurs propriétés de photoluminescence de l'autre. Plus précisément, ils ont d'abord montré que les AuNR individuels isolés étaient des sources efficaces de photoluminescence. Ensuite, la première étude a établi la relation entre l'intensité de MPPL à 2 photons et l'alignement relatif d'un AuNR individuel et de la polarisation de l'excitation. La seconde a démontré une corrélation entre l'orientation d'un AuNR individuel et l'anisotropie de sa photoluminescence monophotonique (voir paragraphe suivant). Nous cherchons ici à étendre cette technique à la MPPL à 3 photons des AuNR à grand rapport d'aspect. Nous utilisons donc des AuNR-B ($170 \times 25 \text{ nm}^2$) pour ne pas être limités par la résolution de l'AFM. Cette fois-ci, aucun hydrogel n'est utilisé dans la préparation :

- la suspension d'AuNR-B d'origine (NanopartzTM) est diluée 10 fois,
- la suspension obtenue est agitée (agitateur vibrant, 15 secondes) puis plongée dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 10 minutes,
- une lamelle de verre borosilicate d'environ $170 \mu\text{m}$ d'épaisseur est traitée par un plasma de dioxygène à basse pression,
- sur la lamelle, nous procédons à l'enduction centrifuge (*RC5, Microtech*) d'une goutte de $100 \mu\text{L}$ de suspension pendant 30 secondes à 2000 tr min^{-1} ,
- l'échantillon est rincé avec de l'eau Milli-Q puis séché à l'air comprimé.

Les propriétés des AuNR-B étudiées ci-dessous ne sont certes pas exactement transposables aux AuNR-A. Cependant, les deux types d'AuNR partagent les caractéristiques suivantes :

- ils proviennent du même fabricant et sont stabilisés par le même ligand (CTAB),
- leur rapport d'aspect nominal (6,7) est identique et leurs spectres d'extinction très proches (Fig. 1.15). Notamment, leurs RPS longitudinales sont très proches spectralement,
- malgré une plus grande taille, les AuNR-B restent dans les limites de l'approximation quasi-statistique (diamètre inférieur à l'épaisseur de peau et dimensions petites devant la longueur

d'onde). Leur réponse plasmonique est donc analogue à celle des AuNR-A et présente notamment une axisymétrie et une section efficace d'absorption supérieure à la section efficace de diffusion.

En conclusion, nous supposons que les résultats qualitatifs obtenus pour un type d'AuNR sont transposables à l'autre.

Les mesures AFM montrent des AuNR correctement dispersés. Nous excitons alors à nouveau les AuNR avec des impulsions IR polarisées linéairement. La Fig. 4.11 présente la MPPL des nano-objets corrélée à la caractérisation AFM. Les résultats montrent que les AuNR-B individuels présentent effectivement une MPPL alors même qu'ils ne sont pas en milieu aqueux.⁶ La dépendance en polarisation de l'excitation est conservée comme le montre la Fig. 4.12. Pour comparer le phénomène dans l'air et dans l'eau, nous étudions la MPPL d'un AuNR individuel avant et après l'ajout d'une goutte d'eau sur l'échantillon. On n'observe pas de modification notable de l'intensité de MPPL (Fig. 4.13). La MPPL « dans l'air » mérite cependant une analyse plus approfondie. En effet, un calcul par la BEM (voir chapitre 1) du spectre d'absorption des AuNR-B *dans l'air* montre qu'une irradiation à $\lambda_1 = 1030$ nm serait totalement hors résonance (Fig. 4.14, vert pointillé). Or, la MPPL repose sur une absorption de plusieurs photons, ce qui nécessite une excitation proche de la résonance. Il faut donc inclure la présence du substrat dans la réponse optique pour parvenir à expliquer la MPPL.

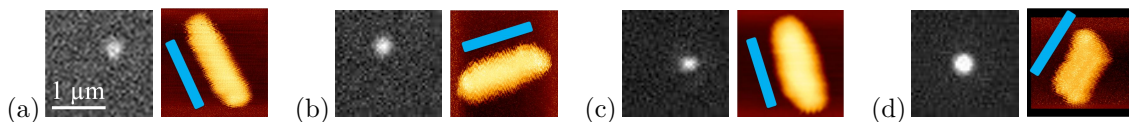


Fig. 4.11 – (a), (b), (c) MPPL d'AuNR-B individuels dans l'air sur un substrat de verre borosilicate (microscopie optique). Corrélation avec la topographie mesurée par AFM. La taille nominale d'un AuNR-B (25×170 nm²) est indiquée en bleu. Les différences entre la taille nominale et celle mesurée peuvent être dues soit à une couche de CTAB résiduelle soit à la limite de résolution de la pointe de l'AFM. (d) Mêmes observations pour un dimère. L'échelle indiquée se rapporte uniquement à la microscopie optique.

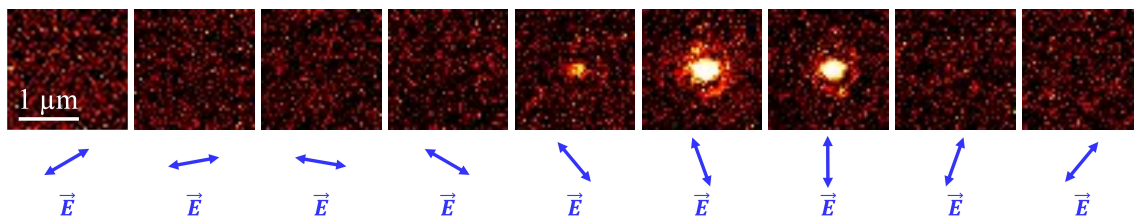


Fig. 4.12 – MPPL de l'AuNR en Fig. 4.11 (c) en fonction de l'angle de polarisation de l'excitation. Le pas en angle est de 20° . Fausses couleurs.

Pour cela, nous utilisons l'approche de l'indice effectif de Vernon *et al.* [146]. Etant donné un AuNR de rapport d'aspect x en contact avec un substrat semi-infini de fonction diélectrique ε_s , le tout dans un milieu de fonction diélectrique ε_m , la section efficace d'absorption de l'AuNR est

6. Il n'est pas exclu qu'une couche d'eau (contenant éventuellement du CTAB) soit présente à la surface des nanoparticules. Cependant, d'un point de vue plasmonique, un AuNR est considéré « dans l'eau » s'il se trouve dans un milieu aqueux de dimensions plus grandes que la longueur d'onde de l'excitation, soit ici $1 \mu\text{m}$ (dimensions incompatibles avec les résultats des mesures AFM).

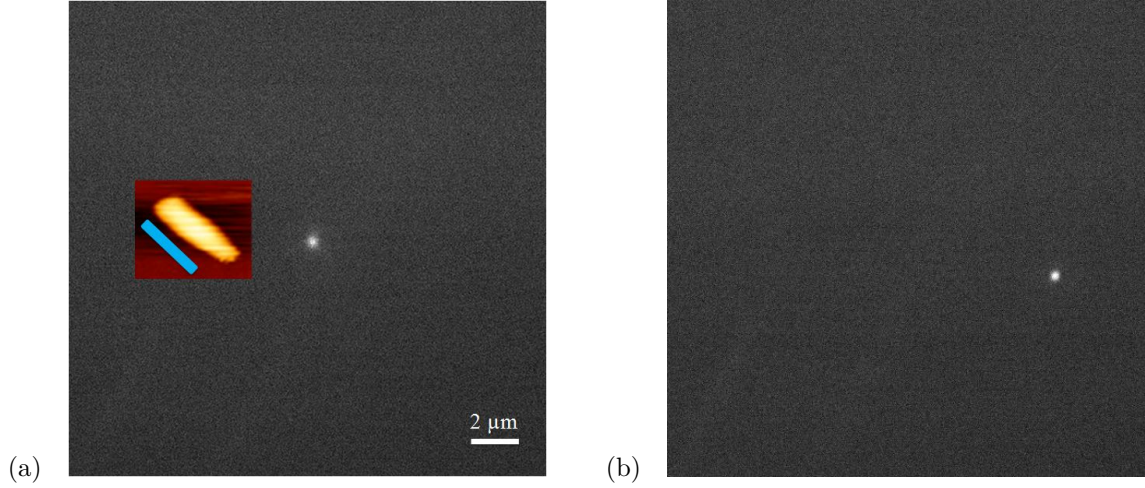


Fig. 4.13 – (a) Mêmes mesures qu'en Fig. 4.11 pour un nouvel AuNR-B dans l'air sur verre borosilicate. (b) MPPL du même AuNR après ajout d'une goutte d'eau sur l'échantillon. Tous les autres paramètres sont identiques. En particulier, la polarisation de l'excitation, le temps d'exposition, le contraste et le champ de vue lui-même sont inchangés entre (a) et (b). L'échantillon s'est légèrement déplacé suite au choc de la goutte d'eau. Le champ est choisi particulièrement large pour être certains de retrouver la même nanoparticule après déplacement. L'intensité moyenne des taches de diffraction ($0,6 \mu\text{m}$ de diamètre), après soustraction du bruit, varie de moins de 4%.

équivalente à celle qu'il aurait dans un milieu infini homogène de fonction diélectrique effective ε_{eff} telle que :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(\frac{1 + \frac{\eta T}{1 + \gamma}}{1 + \frac{\eta T}{1 - \gamma}} \right), \quad (4.6)$$

avec

$$\eta = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_s}{\varepsilon_m + \varepsilon_s} \quad (4.7)$$

$$T \approx -\frac{1}{0,181 x^2 + 2,385 x + 2,204} \quad (4.8)$$

$$\gamma \approx 0,846 x^{-1.132} + 0,965. \quad (4.9)$$

En choisissant $x = 7,1$;⁷ $\varepsilon_s = 2,25$ (verre borosilicate); $\varepsilon_m = 1,77$ ou $\varepsilon_m = 1,00$ selon que l'AuNR est recouvert d'eau ou non, nous obtenons $\varepsilon_{eff} = 1,93$ dans le cas de l'eau et $\varepsilon_{eff} = 1,33$ pour l'air. Nous calculons ensuite par la BEM les spectres d'absorption correspondants, présentés en Fig. 4.14. Nous en déduisons qu'un AuNR-B moyen ($25 \times 170 \text{ nm}$) a une section efficace d'absorption à $\lambda_1 = 1030 \text{ nm}$ pratiquement égale avec et sans ajout d'eau. Cela explique que la MPPL observée ait une intensité similaire dans les deux cas. En revanche, cette section efficace est loin d'être optimale, λ_1 se trouvant à plus de 70 nm de la résonance. En d'autres termes, un AuNR moyen est excité presque hors résonance dans les deux cas. Cette excitation est cependant suffisante pour générer la MPPL. Il convient de noter que cela ne s'applique qu'à l'AuNR-B moyen. Compte tenu

7. Nous avons montré au chapitre 1 qu'un ajustement du rapport d'aspect était nécessaire pour que la BEM modélise correctement la RPS des AuNR.

de la dispersion de taille dans la suspension initiale, des AuNR de rapports d'aspect différents peuvent présenter une RPS plus proche de λ_1 , occasionnant ainsi une MPPL plus efficace (avec ou sans eau).

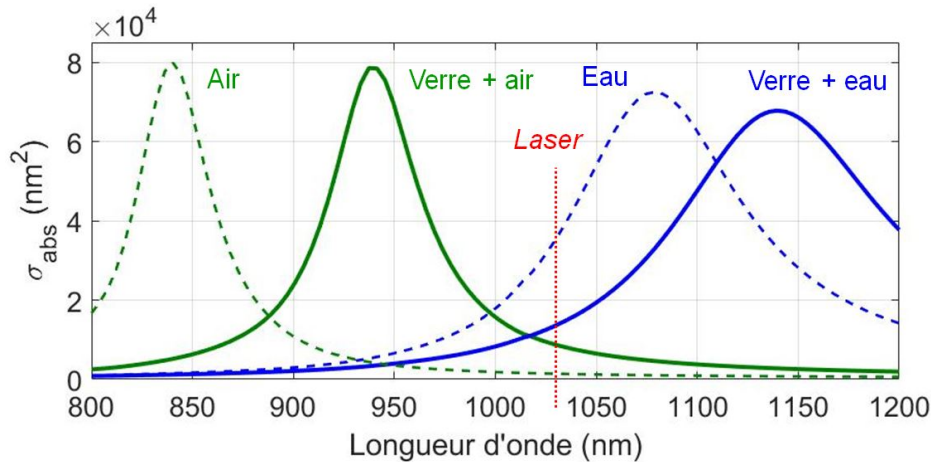


Fig. 4.14 – Section efficace d’absorption d’un AuNR-B d’orientation aléatoire dans différents environnements (calcul par la BEM). Air = milieu infini d’indice 1. Verre + air = substrat de verre borosilicate, l’ensemble étant dans l’air ($\epsilon_{eff} = 1,33$). Eau = milieu infini d’indice 1,33. Verre + eau = substrat de verre borosilicate, l’ensemble étant couvert d’eau ($\epsilon_{eff} = 1,93$). La longueur d’onde du laser est indiquée.

A l’instar des expériences en films minces, lorsque les nano-objets individuels sont dans le plan focal de l’objectif, leur luminescence apparaît comme une tache lumineuse isotrope (Fig. 4.8). Cela s’explique à nouveau par une taille de la source inférieure à la limite de diffraction. Cependant, cette forme isotrope est conservée même en imagerie légèrement défocalisée (Fig. 4.15 (a)). L’imagerie défocalisée permet d’étudier l’anisotropie d’une émission. Wang *et al.* [145] ont ainsi observé une photoluminescence d’AuNR et de nano-bipyramides d’or présentant les caractéristiques d’une émission dipolaire (Fig. 4.15 (b)) corrélée à l’orientation des nano-objets. Pour infirmer définitivement l’hypothèse d’une émission dipolaire, l’échantillon « dans l’air » est traité à l’UV-ozone (254 nm, 30 mW cm⁻², *UVO-cleaner*®, *Jelight*TM) pendant 45 minutes. Ce traitement permet d’éliminer les résidus organiques comme le CTAB qui pourrait contribuer à la perte du caractère éventuellement anisotrope de l’émission. L’isotropie est conservée après traitement. Elle est donc intrinsèque à l’émission. Nous analyserons cette isotropie au paragraphe 4.4.

4.2.4 Déformation d’un AuNR et effet sur la photoluminescence

Nous cherchons ensuite à étudier grâce à l’AFM les changements morphologiques subis par un AuNR suite à une irradiation longue et l’effet produit sur la photoluminescence. Notre démarche est proche de celle employée dans les travaux cités au paragraphe précédent [142, 145]. Ces deux études démontrent par caractérisation AFM une déformation photo-thermique progressive d’AuNR sous irradiation longue. Les changements morphologiques des particules les transforment en nanoparticules quasi-sphériques. Le processus s’accompagne pour la photoluminescence (à 1 [145] ou 2 photons [142]) d’une diminution et/ou d’un décalage spectral et/ou d’un changement de profil spatial d’émission.

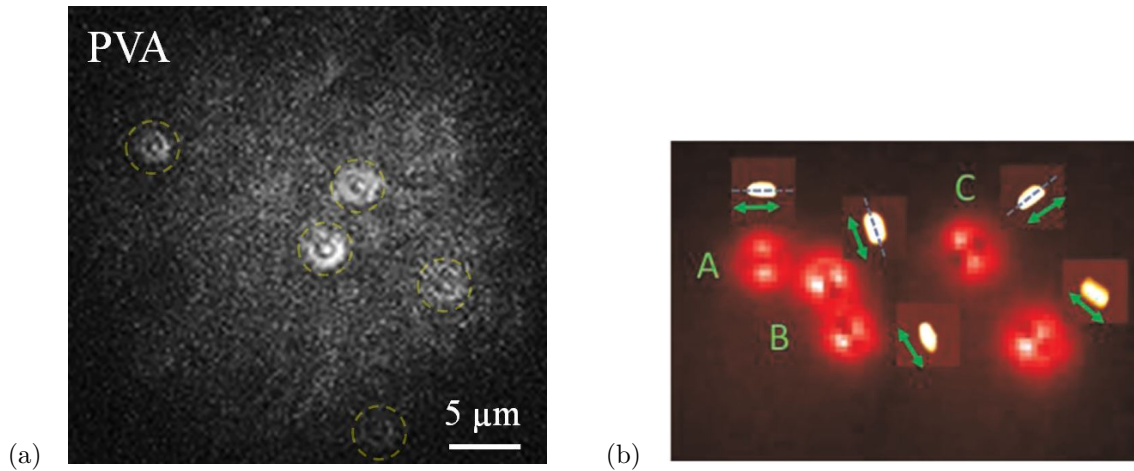


Fig. 4.15 – (a) Image défocalisée de photoluminescence d’AuNR-A dans un film de PVA (excitation IR pulsée). L’émission est isotrope. (b) Reproduit d’après Wang *et al.* [145], image défocalisée de photoluminescence d’AuNR de rapport d’aspect 2,8 irradiés par un laser continu à 532 nm. Corrélation avec les topographies mesurées au microscope à force atomique. L’émission est dipolaire.

Pour réaliser l’expérience, nous choisissons deux AuNR-B que nous caractérisons par AFM. Nous les irradiions par des impulsions IR pulsées à puissance modérée ($I_0 = 1,5 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$) en faisant varier l’angle de polarisation. Pour chacun, nous déterminons l’angle correspondant à une efficacité de MPPL maximale, c’est-à-dire une absorption maximale dans le métal via la RPS longitudinale. L’angle de polarisation est conservé par la suite. Les AuNR sont ensuite irradiés séparément à forte puissance ($I_0 = 1 \text{ à } 2 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$) pendant 5 minutes continues. Puis nous réitérons les mesures AFM et MPPL à puissance modérée. Les résultats sont présentés en Fig. 4.16. L’irradiation a occasionné une déformation des AuNR dont l’ampleur est difficile à mesurer compte tenu de la qualité de l’imagerie AFM. On observe cependant que l’altitude de la nanoparticule a augmenté (à volume constant). Le rapport surface sur volume est donc inférieur, ce qui indique que la forme des AuNR s’est rapprochée d’une sphère. La déformation va de pair avec une perte d’efficacité de MPPL, puisque nous ne détectons plus de MPPL à puissance modérée après irradiation. Cela confirme que le phénomène de MPPL est une conséquence directe de propriétés optiques liées au rapport d’aspect du nano-objet. Le rôle déclencheur du plasmon longitudinal est définitivement établi.

La forme finale des nano-objets est encore anisotrope, ce qui peut s’expliquer de deux façons. D’une part, l’énergie absorbée par impulsion est peut-être insuffisante pour dépasser la température de fusion. Dans ce cas, l’AuNR peut malgré tout se déformer légèrement [93]. Par exemple, il peut se déformer en son milieu (où l’absorption est maximale, voir chapitre 2). Une ou plusieurs impulsions peuvent ainsi initier la déformation. Celle-ci peut suffire à déplacer la résonance de sorte que les impulsions suivantes n’induisent pas de déformation supplémentaire. D’autre part, même si le métal est liquide, le démouillage peut être limité par la tension superficielle élevée du verre traité au plasma, lequel doit être remis en contact avec l’air.

En tout cas, si petite soit-elle, la déformation est suffisante pour réduire la MPPL à un niveau indétectable. La MPPL constitue donc un indicateur très sensible de la déformation des AuNR. Elle est notamment plus sensible que l’intensité de photoluminescence utilisée dans les études sus-

citées [142,145]. Cette propriété tient à la signature multiphotonique du phénomène, mais aussi au grand rapport d'aspect initial de l'AuNR.

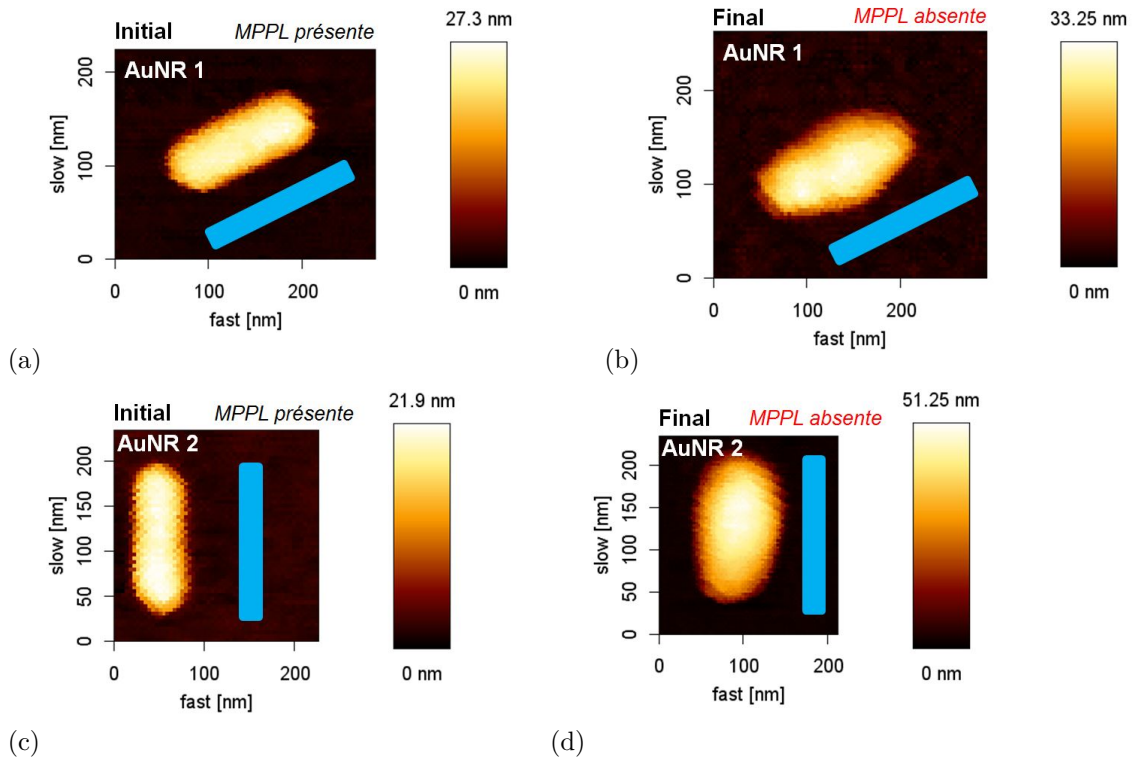


Fig. 4.16 – Topographie AFM d'AuNR-B dans l'air sur substrat de verre borosilicate. (a), (c) : initialement ; (b), (d) : après 5 minutes d'irradiation (impulsions IR, $I_0 = 1,25 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ pour (b), $I_0 = 1,9 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ pour (d)). Sur chaque image, il est indiqué si une MPPL a pu être détectée ou non (excitation IR pulsée, $I_0 = 1,5 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). L'angle de polarisation est fixe pendant toute l'expérience sur un AuNR donné. La taille nominale d'un AuNR-B est indiquée en bleu. L'échelle de couleur est prise entre les extrema effectivement mesurés sur les images. Nous observons une augmentation de la hauteur des objets due à l'irradiation.

Cette grande sensibilité étant établie, nous pouvons l'utiliser pour évaluer qualitativement la déformation d'AuNR dans des échantillons où une mesure de la forme (par AFM, microscopie électronique, etc.) est impossible. Par exemple, nous pouvons reproduire l'expérience de l'irradiation longue sur des AuNR dans un film d'hydrogel. Nous utilisons pour cela des AuNR-A dans du PVA préparés suivant la méthode décrite au paragraphe 4.2.1. Nous imageons tout d'abord la MPPL des AuNR à puissance modérée (excitation IR pulsée, $I_0 = 6,2 \times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$). Cette fois-ci, pour analyser le plus grand nombre possible d'AuNR, nous faisons tourner la polarisation de l'excitation de 0° à 180° pendant l'acquisition à une vitesse de 4° s^{-1} environ. Nous représentons l'image moyenne obtenue pendant toute la durée d'acquisition (Fig. 4.17 (a)). Ensuite, nous irradiations à forte puissance ($I_0 = 1,9 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$) suivant la même technique de rotation de la polarisation. Enfin, nous imageons à nouveau la MPPL (Fig. 4.17 (b)). Aucune MPPL n'est détectable après irradiation. Cela traduit une déformation de tous les AuNR, même si l'irradiation n'a duré que 7 secondes environ par tranche de 30° d'angle. Chaque AuNR a été déformé à mesure que la polarisation de l'excitation s'est alignée parallèlement à son axe. Les AuNR-A sont donc sujets aux mêmes types de déformations photo-thermiques que les AuNR-B pour des puissances laser du même ordre de grandeur. On pourrait étendre cette technique à d'autres puissances laser pour mesurer le seuil de déformation des AuNR.

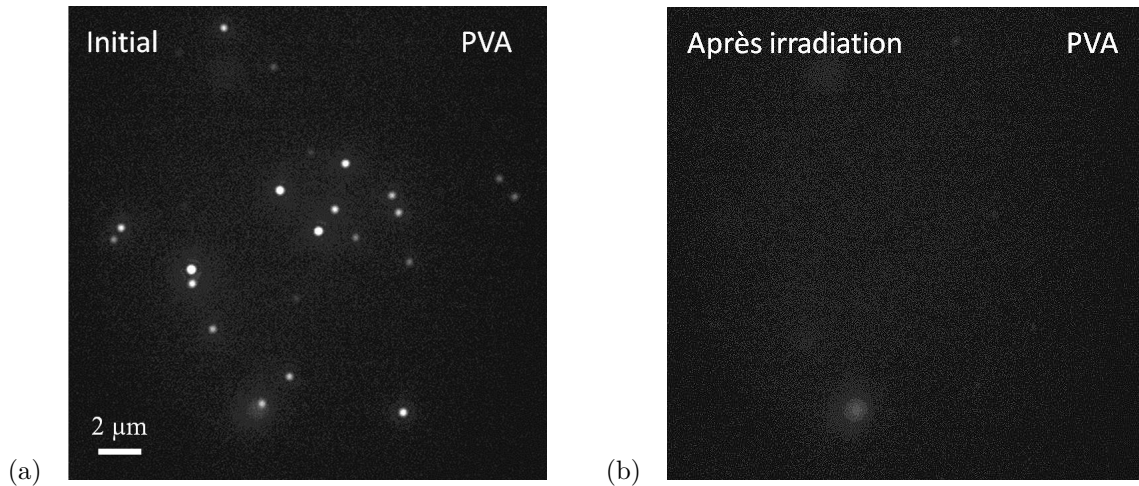


Fig. 4.17 – MPPL d'AuNR-A dans un film de PVA (a) : initialement, (b) : après irradiation (impulsions IR, $I_0 = 1,9 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$, polarisation tournante de 0 à 180° à 4° s⁻¹). L'acquisition de chaque image se fait sous excitation IR pulsée ($I_0 = 6,2 \times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$) en polarisation tournante de 0 à 180° à 4° s⁻¹. Le contraste et la durée d'exposition sont inchangés.

4.2.5 Limites expérimentales

Les expériences sur AuNR individuels ont livré de nombreuses informations sur les caractéristiques de la photoluminescence. En particulier, elles ont permis d'établir le rôle déclencheur du plasmon longitudinal, la signature multiphotonique et le lien avec le caractère individuel et la morphologie des AuNR. Elles ont également révélé la robustesse de la MPPL vis-à-vis des variations des propriétés optiques du milieu extérieur. Enfin, on peut en déduire des informations sur la polarisation de l'émission (voir paragraphe 4.3.3). En revanche, le signal de MPPL est insuffisant pour en mesurer le spectre avec le dispositif utilisé. C'est pourquoi des mesures d'ensemble sur un grand nombre d'AuNR sont requises. Nous nous tournons donc à présent vers l'étude de la MPPL des AuNR en suspension aqueuse d'origine.

4.3 Photoluminescence d'AuNR en suspension aqueuse

Après avoir étudié la MPPL d'AuNR individuels, nous cherchons maintenant à en déterminer les caractéristiques moyennes sur un grand nombre d'AuNR en suspension aqueuse. Le spectre d'extinction de la solution a été présenté en Fig. 1.15. Nous préparons les échantillons comme suit :

- Nous collons sur une lamelle de verre un puits en silicone de quelques millimètres d'épaisseur. Le puits est couvert pour éviter une évaporation trop rapide de l'eau. De petites ouvertures permettent d'introduire la suspension.
- Nous diluons 2 fois la suspension d'origine, puis nous introduisons une goutte d'une centaine de microlitres dans le puits.

La dilution a pour but d'éviter l'agrégation des AuNR. Nous utilisons ensuite le dispositif FLIM décrit précédemment (Fig. 4.1). Nous effectuons la mise au point à l'intérieur de la suspension (par opposition à l'interface substrat-suspension). L'échantillon est irradié par des impulsions IR à $I_0 \sim 10^9 \text{ W cm}^{-2}$. On observe une photoluminescence très inhomogène spatialement (Fig. 4.18), dont on peut distinguer certaines sources « ponctuelles » (dans le plan focal) alors que d'autres

sources sont plus diffuses (hors plan focal). L'ensemble est animé d'un mouvement brownien en trois dimensions. L'émission se situe dans le spectre visible pour les raisons évoquées au paragraphe 4.2.1. Les observations sont donc cohérentes avec la MPPL d'AuNR en suspension. La présence proche d'un substrat de verre ou de l'air n'est donc pas nécessaire pour voir apparaître la MPPL.

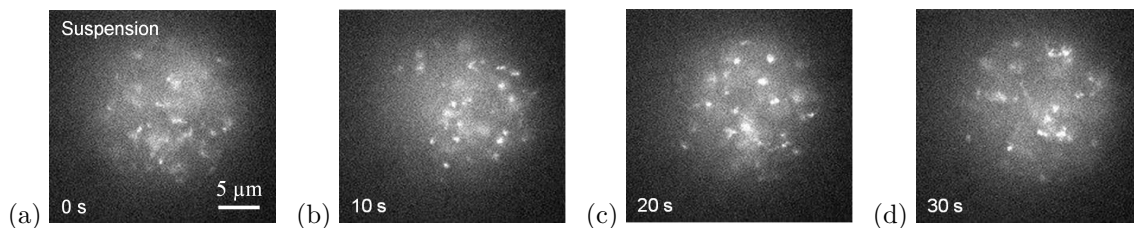


Fig. 4.18 – MPPL d'AuNR-A en suspension aqueuse (microscopie optique, CCD) à différents instants. (a) Initialement, (b) après 10 secondes, (c) après 20 secondes, (d) après 30 secondes. Excitation IR pulsée ($I_0 \sim 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). Le champ de vue est inchangé. Les variations spatiales des points lumineux observés sont dues au mouvement brownien des AuNR.

4.3.1 Durée de vie de l'état excité

Nous cherchons ensuite à mesurer la durée de vie de « l'état excité »⁸ associé à la MPPL. Nous réalisons pour cela une acquisition FLIM de plusieurs minutes selon le protocole décrit au paragraphe 4.1.2. Le déclin de l'émission tel qu'il a été mesuré est représenté en Fig. 4.19. Il est limité par la résolution temporelle du système, qui est de 60 ps. On peut néanmoins tenir le raisonnement suivant. Le profil temporel enregistré est le produit de convolution de la réponse impulsionnelle du détecteur (fonction d'appareil) par le profil temporel de la MPPL. Les fluctuations du temps de transit des électrons dans le photomultiplicateur de l'appareil sont responsables de la fonction d'appareil. Leur distribution peut être approchée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 60 ps. On peut donc assimiler la fonction d'appareil à une gaussienne centrée en zéro et de largeur 60 ps. En comparant cette courbe au profil temporel enregistré (Fig. 4.19), on obtient un excellent accord. On peut en déduire que le signal de MPPL est instantané à l'échelle de la résolution temporelle de l'appareil ($\Delta t_{MPPL} \ll 60 \text{ ps}$). Par conséquent, la durée de vie de « l'état excité » associé est au plus de 6 ps. Pour la luminescence à deux photons d'AuNR, Zhang *et al.* [131] ont rapporté une durée de vie de moins de 100 ps. Notre mesure est plus précise. Cette durée de vie est beaucoup plus faible que celles de la plupart des molécules fluorescentes (de l'ordre de la nanoseconde ou davantage [135]). Les AuNR peuvent donc servir de biomarqueurs à fort contraste en FLIM si l'on sépare temporellement la MPPL des phénomènes de luminescence plus « lents » [131] (à condition de pouvoir se prémunir de la diffusion de lumière par l'échantillon, qui se produit aussi sur des temps très courts).

4.3.2 Spectre visible

Afin d'obtenir un signal suffisant pour enregistrer le spectre de MPPL, nous focalisons les impulsions IR dans la suspension. Les intensités crête obtenues sont de l'ordre de $10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. La

8. Contrairement aux molécules fluorescentes, l'or solide n'a pas de niveaux d'énergie discrets. Il n'y a donc pas d'état excité unique. L'état excité fait ici référence à l'ensemble des configurations électroniques du métal qui peuvent se désexciter par émission de MPPL.

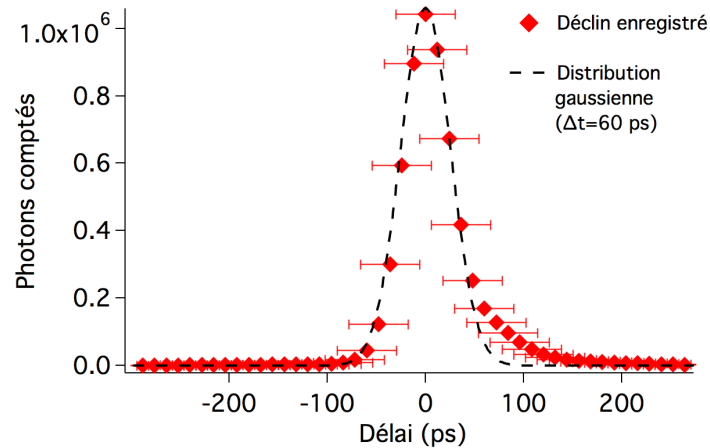


Fig. 4.19 – Déclin de la MPPL d'AuNR-A en suspension limité par la résolution temporelle du dispositif FLIM (60 ps). Excitation IR pulsée ($I_0 \sim 10^9 \text{ W cm}^{-2}$).

sensibilité du dispositif impose les limites de la fenêtre spectrale (400–700 nm). Nous retirons le filtre coupe-bande afin de détecter l'émission sur toute la fenêtre. Nous obtenons ensuite grâce au spectromètre standard deux spectres d'émission de MPPL, correspondant à deux puissances d'excitation, représentés en Fig. 4.20. Les spectres présentent les caractéristiques générales suivantes :

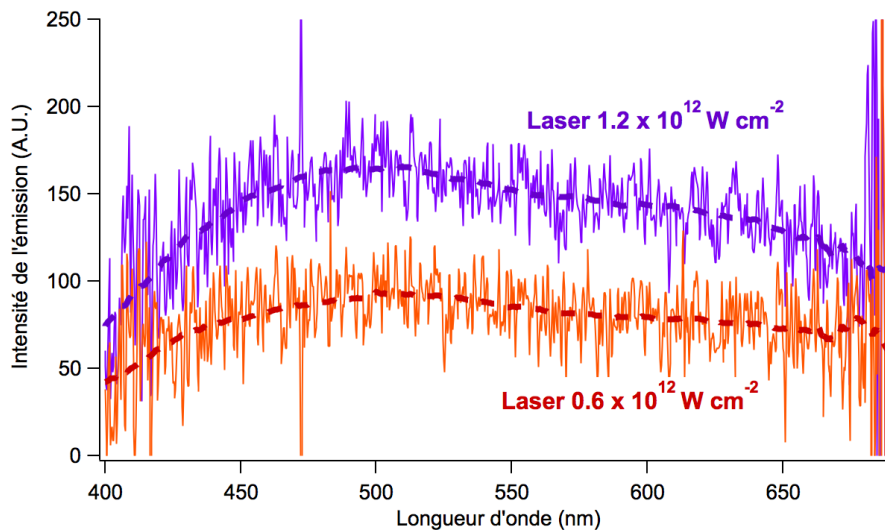


Fig. 4.20 – Spectre d'émission d'AuNR-A en suspension aqueuse. Excitation IR pulsée. Rouge : $I_0 = 0,6 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Violet : $I_0 = 1,2 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Pointillés : lissages sur les plus proches voisins sur un intervalle de 50 nm.

- l'appareil détecte des photons d'énergie nettement supérieure à $2 \hbar \omega = 2,4 \text{ eV}$ (515 nm). Cela confirme l'absorption multiphotonique (3 photons minimum) à l'origine de la MPPL.
- Pour les puissances laser utilisées, l'émission est environ deux fois plus intense pour une excitation deux fois plus intense. Cette relation linéaire est en contradiction avec la dépendance en polarisation de l'excitation (d'ordre 3) démontrée au paragraphe 4.2.2. Nous faisons l'hypothèse d'un effet des températures électroniques très élevées, sur laquelle nous reviendrons au paragraphe 4.4.

- On n’observe pas de modifications spectrales notables entre les deux spectres. La forme unique du spectre est donc issue de propriétés optiques intrinsèques aux objets étudiés.
- On n’observe pas de génération de second harmonique (515 nm) ni de pic d’émission plus large.

Pour interpréter ce spectre, il est nécessaire de rappeler les avancées récentes dans l’étude des spectres de photoluminescence de nanoparticules d’or. À notre connaissance, un seul autre groupe a rapporté une MPPL d’AuNR à 3 photons [42]. Pour notre analyse, nous choisissons donc d’inclure également (i) les études de MPPL à 3 photons (abrégée en 3PL) sur d’autres types de nanoparticules d’or et (ii) les études de luminescence à 2 photons (abrégée en 2PL) sur des AuNR pertinentes pour notre travail. Le Tableau 4.2 résume les conditions expérimentales et les spectres de MPPL correspondant à chaque étude.

Bouhelier *et al.* [142] ont démontré que le spectre de 2PL se superpose dans sa partie rouge au spectre de diffusion dû à la RPS longitudinale. Ce résultat a été également observé dans le cas d’une excitation monophotonique [21, 47]. La correspondance est si précise que l’émission à ces longueurs d’onde (celles de la bande de RPS longitudinale) est jugée de nature plasmonique. Le terme « émission de plasmon » est parfois employé [21]. Cependant, comme la bande de RPS longitudinale des AuNR-A est totalement hors de la fenêtre spectrale de détection, ces caractéristiques sont nécessairement invisibles dans nos expériences.

Aux longueurs d’onde inférieures, plusieurs études sur les AuNR font apparaître dans le spectre de MPPL 2 pics larges : l’un autour de 550 nm, l’autre autour de 650 nm (à 50 nm près) [20, 33, 42, 147]. Imura *et al.* ont attribué ces zones de plus grande efficacité à la recombinaison interbande autour des points L et X de la zone de Brillouin, respectivement. Les seuils interbande expérimentaux en ces points correspondent respectivement à des longueurs d’onde égales à 517 et 640 nm (voir chapitre 1). Un troisième pic tout aussi large est parfois visible [33, 42]. Ces résultats montrent la prédominance des recombinaisons interbande dans le processus de MPPL. Un modèle de ces recombinaisons sera présenté au paragraphe 4.4.

Pourtant, les spectres de MPPL présentent des différences très importantes d’une étude à l’autre (voir Tableau 4.2). La comparaison est particulièrement frappante entre les différents résultats de l’étude de Wang *et al.* [42] prise isolément. Selon le choix des AuNR ($\lambda_{RPS}^L = 760$ nm ou $\lambda_{RPS}^L = 1000$ nm) et de l’excitation (*idem*), le spectre de MPPL varie énormément. Un seul présente les caractéristiques de la structure de bandes décrites ci-dessus (courbe rouge du tableau 4.2). C’est également le seul pour lequel le mécanisme à 2 photons est établi. En revanche, le spectre de la configuration 1000/1000 ($\lambda_{exc}/\lambda_{RPS}^L$, courbe bleue) ne présente aucun pic. Le mécanisme établi dans ce cas est une superposition de 2PL et de 3PL. Les mesures de 3PL de nanoparticules de formes différentes [143, 144] partagent avec ce résultat trois caractéristiques grossières : une croissance de 400 à 550 nm, une régularité de 550 à 650 nm environ et une décroissance aux alentours de 700 nm. La différence marquée entre ces spectres et la 2PL laissent supposer qu’il y aurait un mécanisme spécifique de génération de 3PL différent de celui de la 2PL. Cela étant dit, les conditions expérimentales entre les études sélectionnées sont assez variées pour que la génération de 3PL passe par un mécanisme spécifique dans chaque étude.

L’expérience 1000/1000 de Wang *et al.* [42] est effectuée avec les paramètres expérimentaux les plus proches du présent travail (λ_{RPS}^L , environnement des AuNR, longueur d’onde d’excitation, ordre 3 du processus). On peut donc raisonnablement comparer les spectres de MPPL. Ils présentent

une régularité similaire, sans pic notable, mais nos spectres n'ont pas une décroissance aussi forte aux énergies de photon élevées. Nous faisons l'hypothèse que la forte intensité de notre excitation laser est en cause. Plus l'intensité de l'excitation est élevée, plus la probabilité d'absorption de 3 photons augmente relativement à l'absorption de 2 photons. Cela peut avoir pour conséquence de favoriser l'émission de photons d'énergie élevée ($\hbar\omega > 515$ nm) relativement aux photons d'énergie plus faible.

Il n'est pas exclu que le spectre d'émission observé résulte en partie de la luminescence d'un plasma dans l'eau, lequel aurait été généré dans l'environnement proche des AuNR résonants (voir chapitre 3). Toutefois, dans le régime d'impulsions de durées inférieures à 10 ps, cette luminescence est faible. Lorsque un plasma critique se développe dans ce régime, la formation de bulle (cavitation) précède et empêche toute luminescence importante [117].

4.3.3 Polarisation de l'émission

Les expériences de MPPL d'AuNR individuels ont montré que celle-ci avait un profil relativement isotrope. Dans ce paragraphe, nous précisons ce résultat par des mesures d'ensemble en suspension. Nous utilisons à cette fin la variante « anisotropie » du montage (Fig. 4.3). Nous excitons une suspension aqueuse dans les conditions expérimentales du paragraphe 4.3 (laser plein champ, puissance modérée). Nous mesurons l'intensité de l'émission polarisée parallèlement (I_{\parallel}) ou perpendiculairement (I_{\perp}) à l'excitation. Nous procédons à des acquisitions longues et le mouvement des AuNR conduit à des images d'intensité relativement homogène. Un exemple est présenté en Fig. 4.21. Les images elles-mêmes n'étant pas très révélatrices, nous ne nous intéressons qu'à l'intensité intégrée sur toute une moitié de l'image, correspondant à I_{\parallel} ou I_{\perp} . Avant d'effectuer les véritables mesures, l'excitation est polarisée *circulairement*. Dans cette configuration, les voies « parallèle » et « perpendiculaire » sont équivalentes. Le rapport des intensités obtenu n'est donc issu que de la différence entre les coefficients d'atténuation effectifs des deux voies optiques. Nous nous en servons comme facteur de correction pour ne conserver que l'anisotropie « réelle » dans les mesures qui suivent.

Nous rétablissons la polarisation linéaire. Les résultats de la microscopie en anisotropie sont présentés en Fig. 4.22. Nous obtenons $I_{\parallel}/I_{\perp} = 1,5$. Pour analyser ces résultats, nous supposons que les AuNR sont immobiles entre l'absorption de l'onde incidente et la fin de l'émission de MPPL. Ceci est justifié par la durée de vie très courte (≤ 6 ps) de l'émission. L'anisotropie mesurée est donc l'anisotropie fondamentale de l'émission, c'est-à-dire par définition l'anisotropie en l'absence de tout mouvement [135]. Nous supposons que les AuNR ont une orientation aléatoire en trois dimensions. Dans ces conditions, on aurait pour une émission parfaitement polarisée suivant l'axe de l'AuNR $I_{\parallel}/I_{\perp} = 3$, et pour une émission dépolarisée $I_{\parallel}/I_{\perp} = 1$ [135]. Notre valeur de 1,5 indique donc que la MPPL, bien qu'elle dépende de l'excitation du mode dipolaire longitudinal, est partiellement dépolarisée. Pour poursuivre l'analyse, nous supposons que la MPPL est la superposition de deux émissions incohérentes entre elles, l'une dipolaire et purement polarisée suivant l'axe de l'AuNR et l'autre totalement dépolarisée. Leurs intensités respectives sont notées I_p et I_u . Nous cherchons à calculer la part de chacune de ces composantes dans l'émission I_{MPPL} . Cela revient à déterminer

Réf.	Objets (λ_{RPS}^L [nm])	Milieu	Exc. (nm)	Mécanisme proposé	Spectre de MPPL
Wang <i>et al.</i> [33]	AuNR (820)	Suspension aqueuse	730 / 780 / 830	2PL	
Bouhelier <i>et al.</i> [142]	AuNR (variable)	Réseau sur substrat dans l'air	785	2PL	
Zhao <i>et al.</i> [147]	AuNR (765 / 808 / 835)	Suspension aqueuse	808	2PL	
Wang <i>et al.</i> [42]	AuNR (760 / 1000)	Suspension aqueuse	760 / 1000	3PL & 2PL	
Imura <i>et al.</i> [20]	AuNR (inconnue)	Sur substrat de verre	780	2PL	
Farrer <i>et al.</i> [144]	Nanosphères revêtement silice (520)	Suspension aqueuse	790	3PL	
Eichelbaum <i>et al.</i> [143]	Nanoparticules (520)	Dans/sur film de silicate-titanate	775	3PL	

Tab. 4.2 – Sélection d'études de MPPL de nanoparticules d'or. 2PL/3PL = MPPL à 2/3 photons.

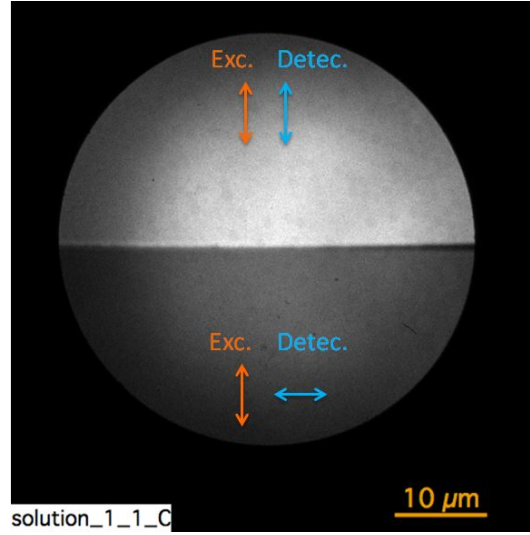


Fig. 4.21 – Exemple de microscopie de MPPL d'AuNR-A en suspension en montage anisotropie. Acquisition de plusieurs minutes. Les directions de polarisation de l'excitation et de la détection sont indiquées.

α tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{MPPL} = I_{MPPL\parallel} + I_{MPPL\perp}, \\ I_{MPPL\parallel} = 1,5 I_{MPPL\perp}, \\ I_{MPPL} = I_p + I_u, \\ I_p = I_{p\parallel} + I_{p\perp}, \\ I_{p\parallel} = 3 I_{p\perp}, \\ I_u = I_{u\parallel} + I_{u\perp}, \\ I_{u\parallel} = I_{u\perp}, \\ I_u = \alpha I_p. \end{array} \right. \quad (4.10)$$

Nous résolvons le système pour aboutir à $\alpha = 1,5$. La composante dépolarisée de la MPPL est donc d'intensité 1,5 fois plus élevée que la composante polarisée.

Cette dépoliarisation partielle rejoint le résultat d'autres travaux sur les AuNR sous excitation monophotonique [47] ou à 2 photons [33]. Les ligands CTAB peuvent être partiellement responsables de la dépoliarisation. Néanmoins, plusieurs éléments semblent indiquer que la dépoliarisation se produit à la source de l'émission. L'isotropie de l'émission observée sur les AuNR individuels (paragraphe 4.2.3) élimine l'hypothèse dipolaire. Ce résultat est renforcé par le spectre de MPPL, lequel ne comporte aucune bande de fréquence d'un mode plasmonique dipolaire (voir paragraphe précédent). On peut en conclure que la MPPL est le résultat de désexcitations radiatives monoélectroniques non cohérentes via un mécanisme que nous allons étudier au paragraphe suivant.

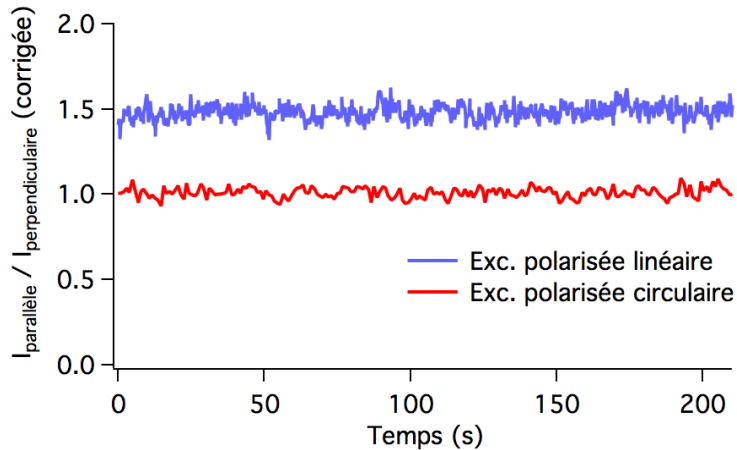


Fig. 4.22 – Anisotropie apparente de la MPPL d'AuNR-A en suspension en fonction du temps. Excitation IR pulsée ($I_0 \sim 10^9 \text{ W cm}^{-2}$).

4.4 Mécanisme proposé

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence un certain nombre de caractéristiques de la MPPL des AuNR-A et des AuNR-B. Nous avons notamment démontré que :

- les AuNR individuels génèrent une MPPL sous irradiation IR pulsée.
- En polarisation linéaire, l'intensité de MPPL varie comme la puissance 3 de $\cos^2(\theta - \theta_0)$ avec θ l'angle de polarisation de l'onde incidente et θ_0 un paramètre dépendant uniquement de l'orientation de l'AuNR. En d'autres termes, la MPPL varie comme la puissance 3 de l'énergie absorbée dans l'AuNR via la RPS longitudinale.
- La MPPL est très dépendante du rapport d'aspect de l'AuNR. En particulier, la moindre déformation de l'AuNR nominal fait chuter la MPPL sous le seuil de détection.
- La durée de vie de « l'état excité » associé est inférieure ou égale à 6 ps.
- Le spectre de MPPL couvre au moins la fenêtre spectrale 400–700 nm. Il est régulier sans pic apparent.
- L'émission de MPPL est isotrope dans l'espace (Fig. 4.15). Elle est partiellement dépolarisée. Plus précisément, si on la décompose comme la somme d'une composante parfaitement polarisée suivant l'axe de l'AuNR, notée I_p , et d'une composante dépolarisée I_u alors $I_u = 1,5 I_p$.

Nous allons à présent proposer un mécanisme pour expliquer ces résultats expérimentaux. La première étape consiste à écarter une émission de nature plasmonique. Comme nous l'avons montré au paragraphe 4.3.2, pour un AuNR la trace d'un mode plasmonique n'est observée que dans la fenêtre spectrale de la RPS longitudinale [145]. Cette bande plasmonique est hors fenêtre de détection pour les AuNR étudiés ici. A l'inverse, la RPS transverse se situe aux bonnes longueurs d'onde, mais le spectre mesuré ne correspond pas, pas plus que ceux des publications récentes sur le sujet. On ne peut donc pas parler d'émission de plasmon pour la MPPL étudiée ici.

Il n'en reste pas moins que le plasmon longitudinal augmente l'efficacité du processus de MPPL. Dans le cas de la 2PL, certains groupes [33] ont déduit de cette exaltation une augmentation de la section efficace d'absorption à 2 photons. Cela suppose un processus non-linéaire cohérent, ce qui a été contredit par des travaux ultérieurs (voir ci-dessous). D'autres ont démontré que la

MPPL est plus simplement reliée au champ local dans les nanoparticules [20, 148], dont le calcul ne suppose qu'une réponse optique linéaire. Ces études ont même révélé que l'imagerie de MPPL résolue spatialement permet d'imager le champ local, et ainsi d'avoir accès à la densité d'états plasmoniques locale (imagerie des modes plasmoniques avec une résolution sub-nanoparticule). Dans notre étude, la limite de diffraction nous empêche d'atteindre une résolution aussi élevée, mais on peut raisonnablement faire l'hypothèse qu'il y a une relation directe entre intensité de MPPL et intensité de champ local dans les nanoparticules. Comme l'énergie électromagnétique absorbée par un AuNR, notée \mathcal{E}_{abs} , est proportionnelle à l'intégrale en volume du champ local, cette relation est équivalente à l'échelle d'un AuNR entier à une relation entre l'intensité de MPPL et \mathcal{E}_{abs} .

Il nous faut ensuite analyser l'ordre 3 de la dépendance envers $\cos^2(\theta - \theta_0)$, la durée de la MPPL et les spectres d'émission en solution. Pour cela, nous comparons deux modèles : la recombinaison radiative interbande [20, 46, 149] et les transitions radiatives intrabandes [48].⁹ Leur point commun est de considérer que le processus commence par l'absorption *successive* de plusieurs photons. Ce mécanisme a été confirmé expérimentalement de deux façons. Premièrement, Biagioni *et al.* [46] ont étudié pour des réseaux d'AuNR la variation de l'efficacité de 2PL (appelée aussi rendement) en fonction de la durée d'impulsion Δt de l'excitation. Le rendement est presque constant pour $\Delta t < 1$ ps et décroît pour $\Delta t > 1$ ps. Cette dépendance est la signature d'un mécanisme d'absorption successive, avec un « état intermédiaire » dont la durée de vie est de l'ordre de la picoseconde. Deuxièmement, Jiang *et al.* [150] ont analysé la 2PL d'AuNR par modulation de l'émission à deux impulsions (*Two-pulse emission modulation* ou TPTEM). Cette technique consiste à comparer l'intensité de 2PL excitée par une impulsion unique à celle excitée par deux impulsions deux fois moins intenses décalées d'un retard τ_r variable. La variation de l'intensité de 2PL en fonction de τ_r a confirmé l'existence d'un état intermédiaire réel, de durée de vie 4,0 ps. Cette durée est tout à fait compatible avec le temps caractéristique des collisions *e-ph* (voir chapitre 2). On en déduit que la 2PL s'effectue par absorption successive des photons par les électrons, via un état intermédiaire excité qui se désexcite thermiquement par équilibrage *e-ph* en 4 ps environ. Biagioni *et al.* [149] ont étendu ce résultat à la MPPL à 4 photons de nano-antennes d'or. Nous retenons donc ce mécanisme d'absorption successive de photons lié à un état intermédiaire de durée de vie $\sim 1-10$ ps. Il est cohérent avec la borne supérieure de 6 ps déterminée dans nos expériences.

C'est dans la nature des transitions (absorption et émission) que les deux modèles diffèrent. Tout d'abord, Imura *et al.* [20] ont proposé un mécanisme interbande, repris par Biagioni *et al.* [46, 149], et schématisé sur la Fig. 4.23. Ce modèle explique la MPPL à n photons de la manière suivante : un premier électron de la bande *s-p*, dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, absorbe $n - 1$ photons pour terminer au-dessus du niveau de Fermi (transition intrabande, notée (1)). Puis un autre photon excite un électron, cette fois depuis la bande *d* vers le niveau d'énergie de la bande *s-p* où le trou avait été créé (transition interbande, notée (2)). Enfin, le trou dans la bande *d* se recombine radiativement avec le premier électron. Ce dernier peut avoir perdu de l'énergie entre-temps par diffusions *e-e* et/ou *e-ph*, ce qui explique le spectre large bande. La Fig. 4.23 représente le mécanisme d'absorption dans le cas de la 2PL. En outre, Biagioni *et al.* démontrent que dans la limite des faibles perturbations, pour une impulsion infiniment brève, on a $I_{MPPL, n} \propto I_0^n$, où $I_{MPPL, n}$ est l'intensité de MPPL excitée par n photons. Cela correspond bien à une dépendance au cube pour la MPPL à trois photons (dépendance en intensité de l'excitation ou en $\cos^2(\theta - \theta_0)$

9. Les deux modèles négligent donc la cohérence du mode plasmonique et partent du principe que l'énergie est injectée dans des paires électron-trou indépendantes. C'est en accord avec la durée extrêmement courte de cohérence du plasmon (voir chapitre 2).

pour les expériences en polarisation). Le modèle de Biagioni *et al.* [149] rend donc correctement compte de nos expériences sur AuNR individuels. Il permet aussi d'interpréter certains spectres d'émission de la littérature [20, 33, 147] (présence d'une signature de la structure de bandes).

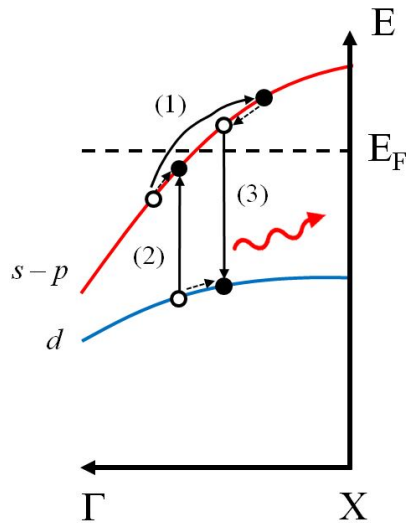


Fig. 4.23 – Mécanisme à l'origine de la MPPL à 2 photons selon Biagioni *et al.* [46], exemple du point X de la zone de Brillouin : (1) un premier photon promeut un électron de la bande $s-p$ au-dessus du niveau de Fermi ; (2) un deuxième photon induit une transition interbande ($d \rightarrow s-p$) grâce au trou précédemment créé ; (3) le premier électron se recombine radiativement avec le trou de la bande d . Pendant le processus, les électrons et les trous excités subissent une désexcitation thermique progressive.

Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer directement nos résultats expérimentaux en solution (spectre d'émission et relation linéaire entre intensités d'émission et d'excitation). C'est pourquoi il est nécessaire de se tourner vers le second modèle, proposé par Haug *et al.* [48]. Selon ces auteurs, la MPPL consiste en un continuum de transitions purement intrabandes (en absorption et en émission) et la luminescence est celle d'un gaz d'électrons chauds dans le métal, modulée par les propriétés plasmoniques du nano-objet. Ils ont étudié la MPPL de films rugueux d'or et d'argent. En mesurant l'exposant p de la relation entre intensités d'émission et d'excitation en fonction de l'énergie de photon émis, ils ont obtenu une relation linéaire de la forme $p(\omega) \propto \omega$. Cette dépendance est compatible avec un modèle de désexcitations radiatives d'un gaz d'électrons à la température $T_e > T_l$, les transitions restant internes à la bande de conduction (Fig. 4.24) [48].

Selon ce modèle, la valeur $p \approx 3$ que nous avons mesurée pourrait être simplement une moyenne des valeurs de $p(\omega)$ sur la fenêtre spectrale 400–700 nm. Cette valeur est compatible avec celles de Haug *et al.* pour des films rugueux d'or sur la même fenêtre spectrale. Cette approche ne permet pas de rendre compte directement des spectres d'émission, mais prévoit qu'ils aient la forme d'un spectre de corps noir (continuum) modifié par la RPS. C'est en accord avec nos résultats. En outre, Haug *et al.* ont mesuré que l'exposant p décroît vers la valeur 1 lorsqu'on augmente fortement la puissance excitatrice. Ce phénomène est dû aux températures électroniques très élevées. Cela peut expliquer la valeur $p(\omega) = 1$ que nous avons mesurée à forte puissance.

En résumé, les deux approches permettent d'interpréter partiellement nos résultats. Le modèle interbande reproduit correctement nos observations sur AuNR individuels, tandis que le modèle de

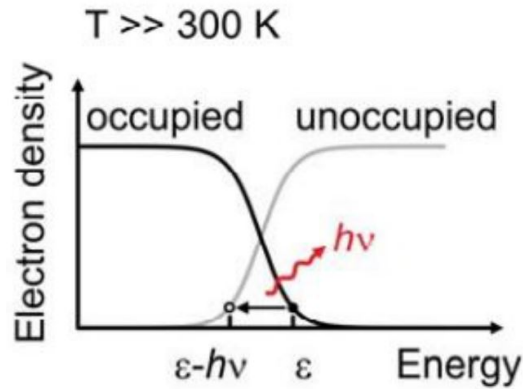


Fig. 4.24 – Principe de la MPPL intrabande reproduit d'après Haug *et al.* [48].

l'émission intrabande d'électrons chauds explique qualitativement l'ensemble des résultats. Nous ne pouvons exclure le premier modèle, même sur la base de nos spectres d'émission, car un phénomène de « très fortes perturbations » peut aussi conduire dans ce modèle à une diminution de l'exposant p et une modification du spectre d'émission aux fortes puissances excitatrices (« saturation » de la MPPL). Nous pouvons en tout cas conclure à (i) un mécanisme d'absorption successive de photons, (ii) un état intermédiaire de durée de vie $\sim 1-6$ ps (temps d'équilibrage $e-ph$) et (iii) une émission par désexcitation radiative de paires électron-trou indépendantes entre elles.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la mise en évidence de la MPPL d'AuNR-A et d'AuNR-B sous excitation laser pulsée à $\lambda_1 = 1030$ nm ($\hbar\omega = 1,2$ eV). Cette luminescence a une signature à 3 photons, ce que nous avons pu établir grâce à des expériences de microscopie de fluorescence et de spectrométrie, à la fois sur nano-objets individuels et en suspension aqueuse. Les AuNR individuels sont des sources de MPPL à la fois efficaces et robustes vis-à-vis des modifications d'environnement proche (dans l'air sur verre, dans l'eau sur verre, dans des films de deux hydrogels différents, ou en suspension). Nous avons démontré le rôle déclencheur du plasmon longitudinal, via l'exaltation de champ électrique local. Grâce à des mesures au microscope à force atomique, nous avons pu relier l'efficacité de MPPL aux moindres déformations photo-thermiques des nano-objets. Cette propriété fait de la MPPL un indicateur sensible de l'intégrité des AuNR sous excitation laser pulsée. Les expériences en suspension (mesures d'ensemble) ont révélé que la MPPL avait une durée de vie très courte (≤ 6 ps) et qu'elle était partiellement dépolarisée ($I_u = 1,5 I_p$). Nous avons également enregistré le spectre visible, large bande, de la MPPL. Pour cette dernière expérience, l'excitation a été focalisée pour atteindre des intensités 10^3 fois supérieures à celle des expériences précédentes. Aucun pic n'est apparent dans le spectre. En outre, la dépendance en puissance 3 de l'excitation n'est pas respectée (on obtient une dépendance quasi-linéaire).

Dans la dernière partie, nous avons proposé deux modèles du mécanisme de MPPL fidèles à ces résultats. Les deux approches reposent sur un processus d'absorption successive de photons multiples lié à un état intermédiaire de durée de vie $\sim 1-6$ ps. Suite à cette absorption, le métal émet des photons par désexcitation radiative d'électrons indépendants. Les deux modèles diffèrent par la nature de ces transitions (interbandes pour l'un, intrabandes pour l'autre). Ils rendent

partiellement compte des résultats expérimentaux. Des études résolues spectralement sur AuNR individuels et à puissance excitatrice modérée [151] permettraient de discriminer entre les deux modèles.

En premier lieu, ces résultats contribuent à améliorer la compréhension du phénomène de photoluminescence de l'or en tant que tel. En particulier, nous pouvons espérer que le spectre d'émission large bande et le caractère partiellement dépolarisé de l'émission soient mis en regard des autres travaux sur le sujet pour identifier plus précisément les transitions impliquées (absorption et émission) et leur interaction avec la RPS. En outre, toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été effectuées avec des objets et des conditions expérimentales pertinentes pour les applications biomédicales. Cela a occasionné des contraintes, parmi lesquelles la limite de diffraction, le faible signal des nanoparticules individuelles et la bande plasmonique longitudinale indétectable en spectrométrie visible. Ces contraintes nous ont parfois empêché d'approfondir la caractérisation et donc l'analyse physique des phénomènes. Cependant, tous les paramètres et résultats présentés ici sont utilisables en l'état dans le domaine de l'imagerie biologique. Cet avantage compense et dépasse à lui seul les difficultés expérimentales que nous avons pu rencontrer.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats expérimentaux de production de dérivés réactifs de l'oxygène par le même type de nano-objets sous excitation IR pulsée. Les deux chapitres s'articulent parfaitement, tant au niveau des méthodes expérimentales (dispositifs et échantillons) que du but visé : proposer de nouvelles applications biomédicales des AuNR permises par une excitation laser pulsée.

Chapitre 5

Production plasmonique de dérivés réactifs de l’oxygène

Sommaire

5.1 Principe des expériences	126
5.1.1 Méthode de détection des ROS (fluorophore DHR)	126
5.1.2 Méthode de préparation des échantillons en suspension	128
5.2 Production de ROS par des AuNRs en suspension aqueuse	129
5.2.1 Protocole d’irradiation	129
5.2.2 Résultats	132
5.3 Production de ROS par un AuNR individuel	134
5.3.1 Dépendance en polarisation de l’excitation (<i>publication</i>)	136
5.3.2 Limites expérimentales	138
5.4 Mécanismes proposés	140

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes concentrés sur la photoluminescence d’AuNR, un effet utile à *l’imagerie* biomédicale. Nous allons à présent étudier la production de dérivés réactifs de l’oxygène par des AuNR, un autre effet photo-induit prometteur pour le domaine complémentaire des *thérapies* au laser. L’interaction des lasers avec les milieux biologiques à des fins thérapeutiques peut prendre des formes variées en fonction de l’intensité crête et de la durée d’exposition (Fig. 5.1) [152]. En bas à droite de ce graphique se situe la zone « photochimie », dans laquelle on trouve notamment la thérapie photodynamique, encore appelée photochimiothérapie. C’est ce type de thérapie qui nous intéresse dans ce chapitre. Elle consiste en l’administration d’un agent photosensibilisateur suivie d’une irradiation laser dans le but d’obtenir la destruction de cellules malignes selon un processus photochimique que nous allons maintenant expliquer [72].

Traditionnellement, l’agent photosensibilisateur est une molécule possédant une bande d’absorption entre 600 et 800 nm, en fonction de laquelle on choisit la longueur d’onde du laser. Ce choix garantit à la fois une bonne pénétration dans les tissus (voir chapitre 1, Fig. 1.13) et une

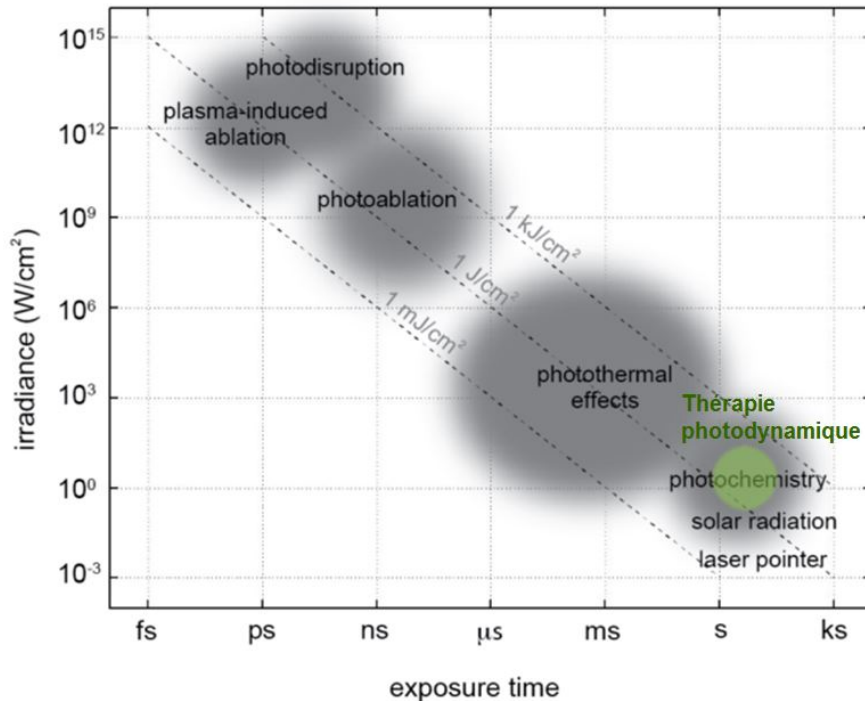
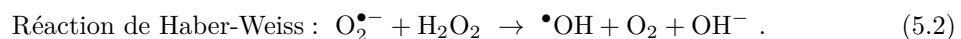
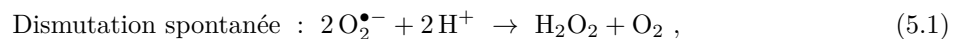


Fig. 5.1 – Interactions laser-tissus. Ordres de grandeur des intensités crêtes et des durées d'exposition utilisées habituellement lors de procédures cliniques photo-induites. Adapté d'après Cox [152].

énergie de photon suffisante pour l'étape suivante du processus. Par absorption d'un photon, le photosensibilisateur est excité depuis un état fondamental (S_0) dans un état singulet (S_1) instable. La molécule peut alors avec une certaine probabilité passer de cet état à l'état triplet (T_1), plus stable, par croisement intersystème (Fig. 5.2). Ensuite, le photosensibilisateur peut créer des dérivés réactifs de l'oxygène (notés ROS pour *reactive oxygen species* en anglais) par transferts d'électrons, de protons ou d'énergie [72]. Par définition, les ROS regroupent l'oxygène singulet (1O_2), l'ion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle ($\bullet OH$) et la molécule de peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (H_2O_2). Bien que toutes ces espèces ne soient pas des radicaux au sens chimique, on les appelle parfois « radicaux libres » [147]. Il nous reste à préciser par quels transferts les ROS sont créés. On estime que la plupart des photosensibilisateurs induisent un effet photodynamique de type II, c'est-à-dire qu'ils transfèrent leur énergie (depuis l'état T_1) au dioxygène dissout (3O_2) pour amener celui-ci à l'état singulet (1O_2). Le processus, appelé « sensibilisation » de l'oxygène (*sensitization* en anglais) est schématisé en Fig. 5.2. En parallèle, les molécules peuvent néanmoins former $O_2^{\bullet-}$ par transfert d'électrons, lequel va ensuite créer H_2O_2 puis $\bullet OH$ par deux réactions successives en milieu aqueux¹ [72, 153] :



Ainsi, les trois autres ROS peuvent être produits. Ce deuxième mécanisme est généralement appelé effet photodynamique de type I.

1. Liste non exhaustive.

Les ROS sont tous réactifs et oxydants. Ils provoquent sur les cellules environnantes un stress oxydant qui peut conduire à leur mort par apoptose, par nécrose ou encore par autophagie [72] (les trois voies de mort cellulaire caractérisées par des modifications biochimiques et structurales propres). C'est cet effet qui est mis à profit pour éliminer les tumeurs grâce à cette thérapie. Les types I et II de thérapie partagent une caractéristique : le dioxygène est le premier intermédiaire de la chaîne de production de ROS. Dans le cadre de la thérapie photodynamique traditionnelle, le dioxygène dissout est donc l'élément-clé indispensable. En particulier, les tumeurs hypoxiques (privées de dioxygène) sont exclues du traitement alors même que ce type de tumeur est particulièrement dangereux et résistant [154].

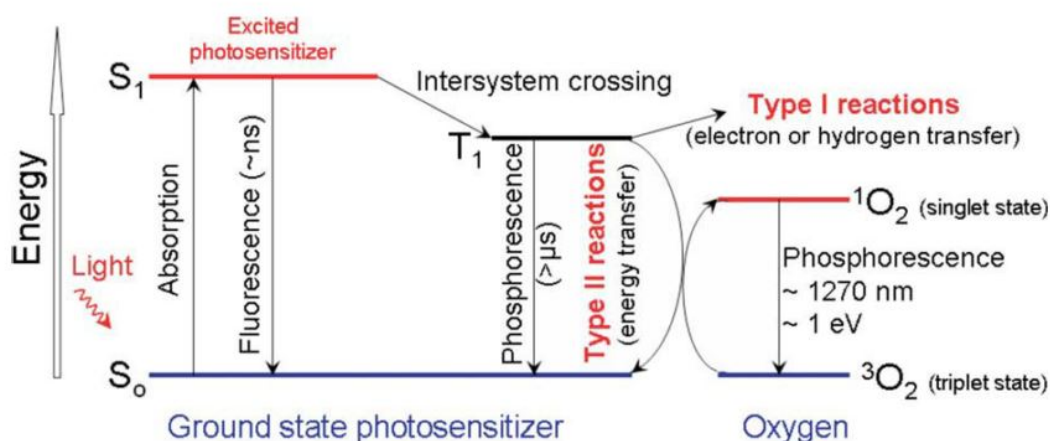


Fig. 5.2 – Procédés de photosensibilisation illustrés par un diagramme de Jablonski modifié. Les ordres de grandeur de durée des phénomènes sont indiqués. Les réactions de « Type I » sont décrites dans le texte. S_X : état singulet n°X. T_1 : état triplet n°1. Reproduit d'après Agostinis *et al.* [72].

Le terme « photodynamique » date de 1904 [155], mais ce n'est qu'à partir de 1960 [156] que ce procédé a été utilisé avec succès pour l'imagerie et la photosensibilisation de tumeurs. Depuis cette époque, les porphyrines se sont imposées comme la famille de photosensibilisateurs les plus prometteurs [157]. Parmi elles, le Photofrin[®] a été en 1993 la première molécule autorisée dans ce domaine pour le traitement du cancer [157]. C'est la plus utilisée aujourd'hui, bien qu'elle ait été rejointe par l'acide 5-aminolévulinique (structure porphyrine), la temoporphine et la vertéporphine (structure chlorine) dans la liste des molécules autorisées en procédures cliniques [72].

Récemment, des techniques plus élaborées ont vu le jour, parmi lesquelles la thérapie photodynamique « à 2 photons ». Traditionnellement, le photosensibilisateur est excité par absorption d'un photon. Une autre stratégie consiste à choisir un laser femtoseconde proche-infrarouge et un photosensibilisateur avec une section efficace d'absorption à 2 photons élevée. Le laser infrarouge pulsé permet d'atteindre une meilleure pénétration dans les tissus et un volume d'action réduit. Des résultats concluants ont été obtenus *in vivo* [158, 159]. D'autres groupes ont utilisé des nanoparticules comme vecteurs de photosensibilisateurs. Par exemple, Lin *et al.* [160] ont couplé des nanoparticules d'or et des photosensibilisateurs moléculaires pour induire à la fois des effets photothermique, photodynamique et d'imagerie. Khaing Oo *et al.* [161] ont par ailleurs démontré que l'exaltation plasmonique du champ proche peut augmenter le rendement de photosensibilisation. Enfin – et c'est ce qui nous intéresse particulièrement dans ce chapitre – les nanoparticules plasmoniques elles-mêmes peuvent servir de photosensibilisateurs. Ainsi, Vankayala *et al.* [162] ont

mis en évidence pour la première fois en 2011 la sensibilisation de l'oxygène par des nanoparticules métalliques irradiées par laser (or, argent et platine). D'autres études ont ensuite étendu ce résultat aux autres ROS [41, 98, 163]. Les AuNR sont des plateformes particulièrement efficaces lorsqu'on excite le plasmon longitudinal, comme l'attestent plusieurs travaux démontrant leur effet photodynamique sur des cellules tumorales *in vitro* [147] ou *in vivo* [164]. Ces études montrent une synergie entre l'effet photodynamique, l'effet photothermique et les propriétés d'imagerie des AuNR.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce chapitre. Les propriétés de photoluminescence ayant déjà été démontrées au chapitre précédent, nous portons ici notre attention sur la production de ROS par des AuNR en milieu aqueux irradiés par des impulsions IR ultrabrèves (RPS longitudinale). Plutôt que d'étudier leur effet en milieu biologique (aujourd'hui établi), nous caractérisons le processus de production de ROS en tant que tel (dépendance en puissance excitatrice, influence de la polarisation, de la privation de dioxygène,² observations sur nanoparticule individuelle). Pour ce faire, nous commençons par décrire le protocole expérimental. Ensuite, nous présentons successivement les résultats de production de ROS par des AuNR en suspension aqueuse, puis individuels dans un film d'hydrogel. Nous nous efforcerons de confronter les résultats avec ceux de la littérature. Après l'exposition de tous ces résultats expérimentaux, nous discutons dans une dernière partie les mécanismes possibles de la production de ROS observée. Ceux-ci sont nécessairement différents du mécanisme des photosensibilisateurs moléculaires schématisé sur la Fig. 5.2. Comme au chapitre 4, nous réservons l'état de l'art des modèles correspondants à cette dernière partie.

Le paragraphe portant la mention « publication » (§5.3) a trait à des résultats que nous avons publiés [51].

5.1 Principe des expériences

5.1.1 Méthode de détection des ROS (fluorophore DHR)

La production de ROS par des AuNR irradiés par laser a déjà été mise en évidence avec succès par des méthodes de résonance de spin électronique [163] ou de fluorescence [164]. C'est cette dernière méthode que nous employons ici. Elle présente l'avantage d'être une méthode sans fond, c'est-à-dire très contrastée, contrairement à une modification d'absorbance par exemple qui doit être mesurée relativement au signal de fond initial. La fluorescence est par définition la photoluminescence d'une molécule (le fluorophore ou chromophore) correspondant à une transition entre deux états de même multiplicité de spin [135]. Elle a une durée de vie typique de l'ordre de la nanoseconde. Elle se distingue de la phosphorescence, généralement plus lente, qui est précédée d'un changement de multiplicité de spin par croisement intersystème [135]. Les deux mécanismes sont schématisés sur la Fig. 5.3. Tout fluorophore moléculaire a des niveaux d'énergie électroniques discrets avec une durée de vie relativement longue, ce qui devrait se traduire par des pics d'absorption et de fluorescence très fins. Toutefois, en solution à température ambiante, les pics sont considérablement élargis à cause de deux facteurs principaux : le quasi-continuum de sous-niveaux vibrationnels pour chaque niveau d'excitation (élargissement *homogène*) et les fluctuations de la

². Il peut sembler surprenant de s'intéresser à la formation de dérivés réactifs de l'oxygène sans que ce dernier soit présent. Nous expliquerons ce choix au §5.1.2.

solvatation des molécules conduisant à une distribution statistique des niveaux d'énergie selon les champs électriques à l'interface soluté-solvant (élargissement *inhomogène*) [135]. Par conséquent, un fluorophore est caractérisé par deux larges bandes : une bande d'absorption et une bande de fluorescence. Elles peuvent se recouvrir partiellement (voir Fig. 5.4 (b)).

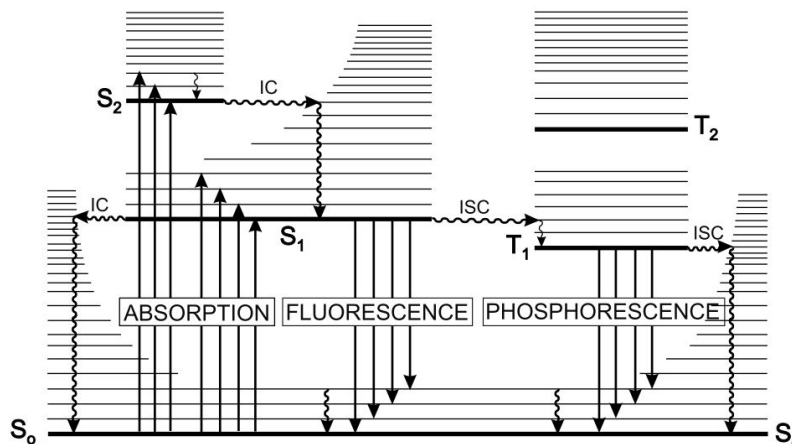


Fig. 5.3 – Diagramme de Jablonski simplifié de la fluorescence et de la phosphorescence d'un fluorophore. Reproduit d'après Valeur [135]. S_X : état singulet n^oX. T_Y : état triplet n^oY. IC : désexcitation non radiative. ISC : croisement intersystème.

Il existe plus d'une vingtaine de sondes fluorescentes de ROS, parmi lesquelles on peut citer le *Singlet Oxygen Sensor Green* (SOSG), le dihydroethidium (HE) ou la dihydrorhodamine 123 (DHR). La plupart reposent sur la réaction d'un composé non fluorescent avec un ROS pour former un composé fluorescent. Selon les sondes, un ou plusieurs types de ROS peuvent être détectés spécifiquement [165]. Nous avons choisi la DHR, dont les caractéristiques sont résumées en Fig. 5.4. La molécule présente l'avantage d'avoir sous sa forme oxydée une section efficace d'absorption suffisante à $\lambda_2 = 515$ nm et une émission dans la fenêtre de détection du dispositif de microscopie de fluorescence (filtres inclus). La sonde est généralement employée pour la détection de H₂O₂ en milieu biologique [165]. Cette dernière précision est indispensable car il a été démontré qu'elle ne réagit pas directement avec H₂O₂, mais avec des sous-produits de réactions de H₂O₂ avec d'autres composés présents en milieu biologique [166, 167].³ Ces réactions ne peuvent pas se produire dans nos expériences, donc la sonde ne détecte pas H₂O₂. De même, elle n'est pas sensible à l'ion superoxyde (O₂^{•-}) en tant que tel [166, 168]. En revanche, elle réagit directement avec l'oxygène singulet (¹O₂) [169] et le radical hydroxyle (•OH) [168]. Ce sont donc ces deux ROS que nous pouvons détecter dans les expériences qui suivent.

Nous utilisons le même dispositif de microscopie de durée de vie de fluorescence qu'au chapitre 4 (voir Fig. 4.1 à 4.3). Cette fois-ci, les deux faisceaux laser excitateurs sont utilisés : le faisceau IR à la longueur d'onde $\lambda_1 = 1030$ nm pour exciter le plasmon longitudinal des AuNR et le faisceau VIS à la longueur d'onde $\lambda_2 = 515$ nm pour exciter la fluorescence de Rh.⁴

3. Ces composés comprennent les ions fer (II), le cytochrome c [167] ou encore la peroxydase de raifort, une enzyme [166].

4. Le faisceau IR peut également exciter la fluorescence à 2 photons de la Rh, de même que le faisceau VIS peut exciter le plasmon transverse des AuNR. Nous montrerons que nos résultats sont indépendants de ces deux effets.

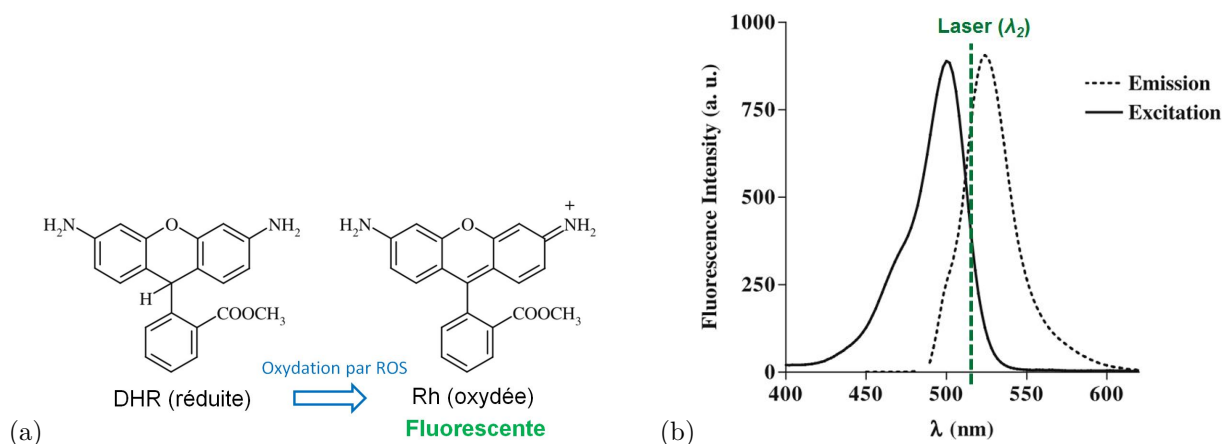


Fig. 5.4 – (a) Principe de détection de ROS par la transformation de dihydrorhodamine 123 (DHR) en Rhodamine 123 (Rh) fluorescente. (b) Spectres d'absorption et d'émission du fluorophore Rhodamine 123. La longueur d'onde $\lambda_2 = 515$ nm du laser est indiquée. Reproduits d'après Costa *et al.* [169].

5.1.2 Méthode de préparation des échantillons en suspension

Nous élaborons dans cette partie un type d'échantillon permettant d'étudier la production de ROS par des AuNR-A en suspension en présence/absence de dioxygène dissout. Cette stratégie peut paraître déroutante lorsque l'on considère que la voie principale de formation des ROS passe par le dioxygène (le terme « dérivé réactif de l'oxygène » lui-même l'illustre). Néanmoins, nous avons expliqué au chapitre 3 que la formation d'un plasma dans le champ proche électromagnétique d'un AuNR peut s'accompagner de ruptures de liaisons covalentes de l'eau. Cela peut donner lieu à la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) [98]. Nous choisissons donc d'étudier ici cette hypothèse qui offrirait une nouvelle voie photodynamique spécifique aux nanoparticules plasmoniques et indépendante de la concentration en dioxygène dissout. Une telle approche serait particulièrement intéressante pour le traitement des tumeurs hypoxiques [154].

Les AuNR-A ont été caractérisés aux chapitres 1 et 4. L'échantillon doit être suffisamment grand pour contenir un échantillon de la suspension d'origine d'AuNR-A mais assez petit pour pouvoir être étudié au microscope optique. En outre, il doit permettre d'éliminer l'oxygène dissout puis être fermé hermétiquement.

Pour satisfaire ces impératifs, nous mettons en œuvre le protocole suivant,⁵ schématisé en Fig. 5.5 :

1. Nous préparons une solution, notée S_1 , de DHR (*Sigma-Aldrich*) dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) de concentration 1 mg mL^{-1} selon le protocole recommandé (voir annexe C).
2. Dans un flacon en verre, nous mélangeons 1 mL de suspension d'origine d'AuNR-A et 10 μL de solution S_1 .
3. Nous bouchons le flacon avec un bouchon percé de deux trous.
4. Dans l'un des trous, nous introduisons un capillaire en verre à section carrée (longueur 100 mm, cote intérieure 1 mm, paroi 0,2 mm). Il est choisi assez large pour limiter les forces

5. Toute l'expérience est effectuée à l'abri de la lumière pour éviter une conversion non désirée de DHR en Rh, la molécule étant sensible à la lumière.

capillaires, mais avec une épaisseur de paroi inférieure à la distance de travail de l'objectif du microscope.

5. Dans l'autre trou, nous introduisons une aiguille de seringue reliée à un réservoir de diazote (N_2).
6. L'extrémité de l'aiguille étant immergée, nous faisons buller le diazote dans le mélange pendant 30 minutes. Le capillaire est maintenu hors du mélange et ne sert que de voie de sortie pour l'air, puis pour le diazote. Cette étape a pour but d'éliminer du mélange le dioxygène dissout.
7. Nous coupons l'arrivée de diazote. Nous immergeons l'extrémité du capillaire pour qu'une goutte du mélange monte à l'intérieur par capillarité.
8. Nous sortons le capillaire du mélange et nous ouvrons brièvement l'arrivée de diazote. Un petit volume de diazote monte dans le tube en poussant la goutte.
9. Nous répétons les deux étapes précédentes deux fois supplémentaires.
10. Nous sortons le capillaire du flacon et nous le bouchons immédiatement à ses extrémités avec de la pâte collante.

Nous obtenons l'échantillon schématisé en Fig. 5.6 (a). Dans le protocole ci-dessus, les étapes 6 à 10 ne sont réalisées que pour fabriquer les échantillons privés de dioxygène dissout. Dans le cas contraire, nous nous contentons d'introduire une goutte dans le tube par montée capillaire. Nous obtenons alors l'échantillon schématisé en Fig. 5.6 (b). Nous avons ainsi préparé deux types d'échantillons que nous placerons horizontalement sur la platine d'un microscope optique. Nous étudierons la production de ROS dans la « goutte » du milieu qui mesure environ 10 mm de long, pour 1 mm de large.

5.2 Production de ROS par des AuNRs en suspension aqueuse

5.2.1 Protocole d'irradiation

Nous utilisons le dispositif de microscopie de durée de vie de fluorescence présenté au chapitre 4 (Fig. 4.1 à 4.2). Les deux faisceaux laser (IR à $\lambda_1 = 1030$ nm et VIS à $\lambda_2 = 515$ nm) irradient le mélange en plein champ. La mise au point est faite sur l'intérieur du mélange (par opposition à l'interface verre/solution). Initialement, la DHR est déjà partiellement convertie en sa forme fluorescente Rh à cause d'une exposition légère à la lumière et à l'air.

Nous vérifions dans un premier temps la photostabilité de DHR et de Rh sous irradiation VIS et IR intenses. Pour cela, Nous irradiions un échantillon témoin sans AuNR selon la séquence suivante : VIS seul, VIS et IR combinés, VIS seul. Nous employons pour le faisceau IR l'intensité crête maximale utilisée dans les expériences suivantes ($I_0 \approx 5 \times 10^{10}$ W cm⁻²). Nous mesurons l'intensité totale de l'image et la courbe de déclin de la fluorescence. Les résultats sont présentés en Fig. 5.7. L'intensité de fluorescence est stable sur la durée de l'irradiation aux puissances laser considérées. L'ajout du faisceau IR occasionne une augmentation de l'intensité de fluorescence (Fig. 5.7 (a)) qui est due à la fluorescence à 2 photons de Rh (Fig. 5.7 (b)). Cette augmentation est seulement transitoire. Les deux formes de la molécule sont donc photostables pour les durées et les puissances considérées, c'est-à-dire que la DHR ne subit pas de photo-oxydation et la Rh

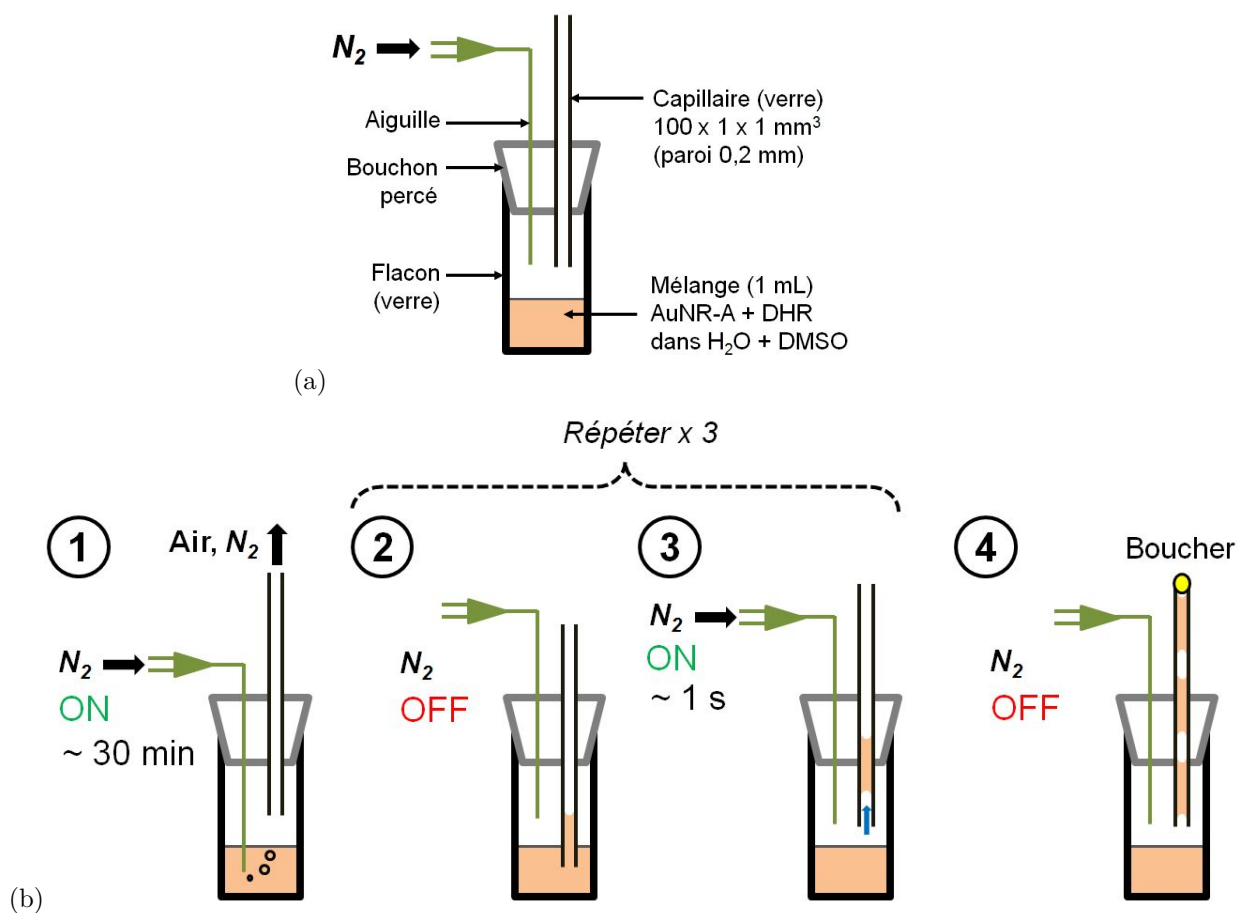


Fig. 5.5 – Principe de préparation des échantillons d’AuNR en suspension sans dioxygène dissout. (a) Schéma légendé, (b) résumé du protocole de préparation.

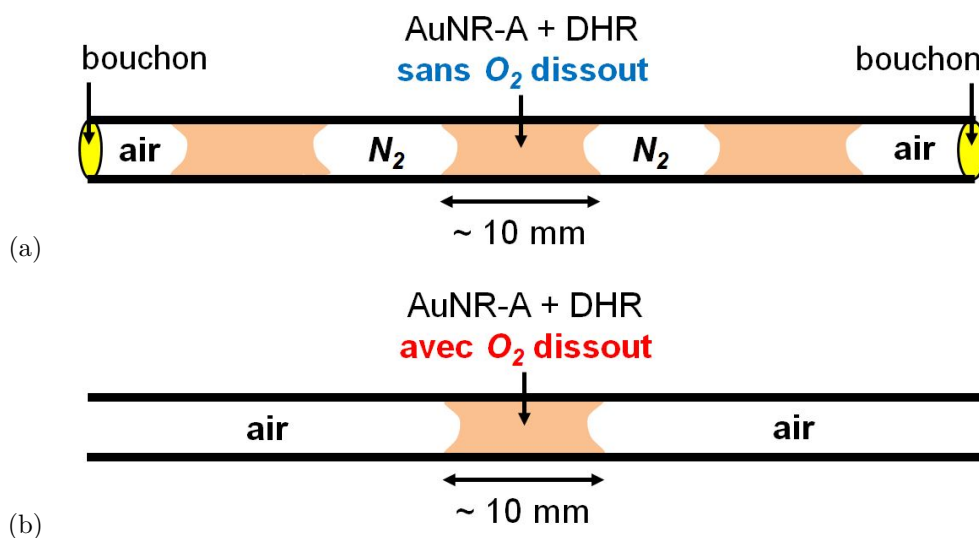


Fig. 5.6 – Schéma des échantillons obtenus. Mélanges d’AuNR-A et de DHR en solution immobilisés dans un capillaire en verre (a) en l’absence de dioxygène dissout, (b) en présence de dioxygène dissout. Le schéma n’est pas à l’échelle.

ne subit pas de photoblanchiment. A partir du déclin de fluorescence, on pourrait caractériser plus en détails la fluorescence de Rh, mais cela sortirait du cadre de la présente étude. Nous nous

contenterons d'observer que la molécule présente une fluorescence à 2 photons non négligeable. Sa durée de vie est identique à celle à 1 photon d'après le principe de Jablonski (la photophysique est indépendante du mode d'excitation de la molécule) [135]. Pour éviter que cet effet ne fausse les résultats, nous utiliserons en priorité des valeurs d'intensité de fluorescence mesurées lorsque le faisceau IR est éteint.

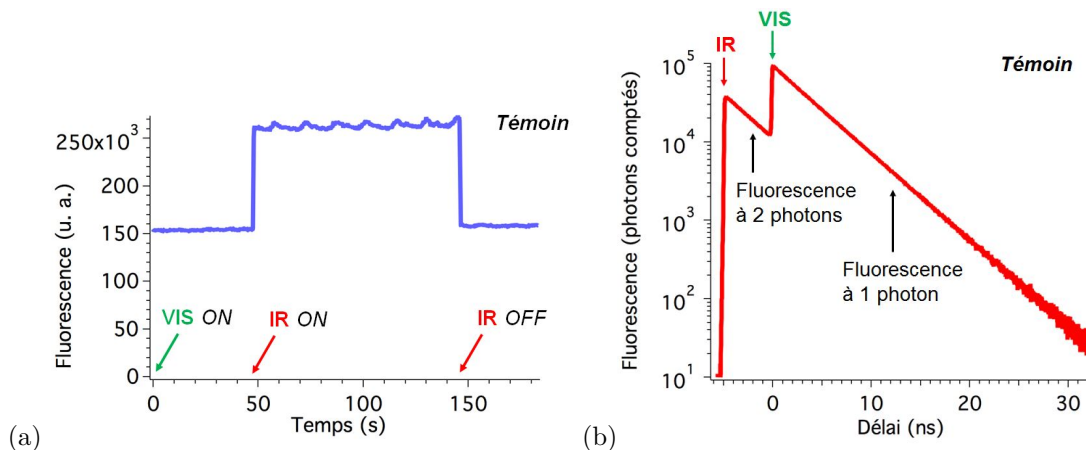


Fig. 5.7 – Fluorescence de Rh sous excitation VIS et IR en l'absence d'AuNR (échantillon témoin). (a) Intensité de fluorescence en fonction du temps. Les instants où les faisceaux laser sont allumés et éteints sont indiqués. (b) Déclin de fluorescence intégré en temps sur toute la durée de l'expérience. Echelle semi-log. Les instants d'émission des impulsions VIS et IR sont indiqués. Les barres d'erreur sont contenues dans l'épaisseur du trait.

Nous procédons ensuite à l'expérience de production de ROS. Nous préparons un échantillon sans dioxygène dissout, noté N , et un échantillon avec dioxygène dissout, noté O . Pour les deux échantillons, on observe initialement une fluorescence de fond avec un bon rapport signal sur bruit et le même ordre de grandeur d'intensité. En supposant que le taux d'oxydation de la DHR avant irradiation est constant, l'intensité de la fluorescence de fond est une mesure de la concentration de DHR présente initialement. Nous l'utilisons donc comme référence pour normaliser les mesures de fluorescence. Cela permet de comparer précisément les deux échantillons de manière ratiométrique. Il sera également nécessaire de compenser les variations de concentration en AuNR entre les deux échantillons (voir paragraphe suivant).

Avant cela, nous effectuons l'expérience de production de ROS selon le protocole suivant :

- Nous mesurons l'intensité de fluorescence (faisceau VIS seulement) pendant plusieurs minutes.
- Nous irradions les AuNR (faisceaux VIS et IR) pendant 5 min ($-0/+45$ s). Les impulsions IR ont une intensité crête I_0 .
- Nous éteignons le faisceau IR. Nous attendons que l'intensité de fluorescence se stabilise (~ 1 min).
- Nous mesurons à nouveau l'intensité de fluorescence pendant quelques minutes (faisceau VIS seulement).
- Nous mesurons la différence entre les intensités de fluorescence avant et après irradiation (que nous notons « fluorescence générée »).
- Nous répétons l'opération pour toutes les valeurs de I_0 (de 2 à 50×10^9 W cm⁻²) et pour les deux échantillons. L'expérience dure environ une heure par échantillon.

5.2.2 Résultats

Nous représentons en Fig. 5.8 le déclin enregistré sur une partie de l'expérience de l'échantillon *N* (durée : 37 minutes environ). Contrairement à l'échantillon témoin (Fig. 5.7 (b)), on distingue trois caractéristiques : un pic de MPPL, une fluorescence à 2 photons et une fluorescence à un photon. L'intensité de fluorescence à 2 photons étant négligeable devant le maximum de MPPL, nous utilisons ce dernier comme mesure de la concentration utile⁶ d'AuNR. Pour cela, nous relevons la valeur maximale du pic de MPPL pour les deux échantillons dans les mêmes conditions d'irradiation IR, pendant la même durée. Grâce à cette méthode, nous obtenons des concentrations utiles d'AuNR du même ordre de grandeur pour les deux échantillons (elles diffèrent d'un facteur 4). Nous incluons ce facteur dans le calcul pour aboutir à une mesure entièrement ratiométrique (i. e. les valeurs sont finalement rapportées à la concentration de DHR et d'AuNR). Les résultats sont présentés en Fig. 5.9.

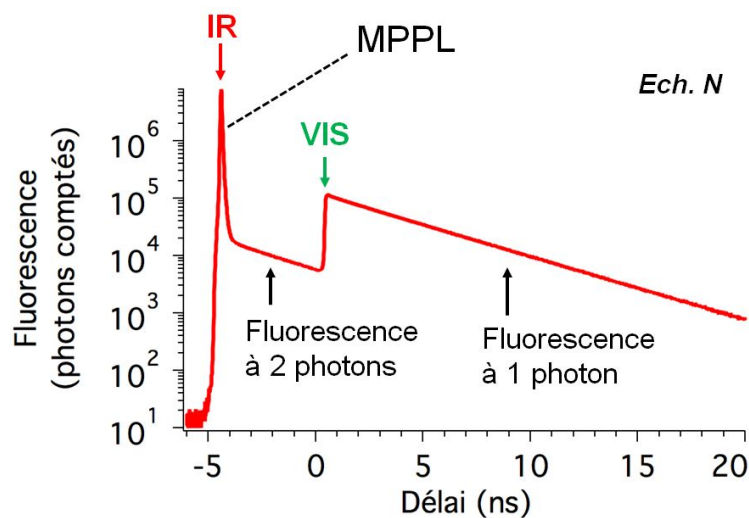


Fig. 5.8 – Déclin de l'émission (MPPL + fluorescence) d'un mélange d'AuNR-A et de DHR en solution, intégré sur une durée de 37 minutes environ. Les instants d'émission des impulsions VIS et IR sont indiquées. Echelle semi-log. Les barres d'erreur sont contenues dans l'épaisseur du trait. Contrairement à l'échantillon témoin, on observe le pic très intense et très bref de MPPL des AuNR.

On observe une augmentation nette de fluorescence uniquement pour l'échantillon *O*. Dans cet échantillon, les AuNR-A produisent donc des ROS ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$) lorsqu'ils sont soumis à une irradiation IR pulsée aux puissances considérées. Les ROS oxydent la DHR et la transforment en Rh, allant jusqu'à générer 8 fois la fluorescence de fond dans le cas $I_0 = 5 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$. C'est une augmentation de fluorescence conséquente sachant que nous mesurons l'intensité moyenne de fluorescence dans un volume d'environ 10 mm^3 , alors que le volume irradié ne dépasse pas $0,01 \text{ mm}^3$ (1000 fois plus petit). En outre, la production de ROS semble dépendre linéairement de la puissance laser IR, comme le montre la régression linéaire de la Fig. 5.9. Ce résultat important sera analysé en détails au paragraphe 5.4. Nous nous contentons ici d'identifier un processus monophotonique.

6. Par concentration utile, on entend la concentration d'AuNR résonants et possédant une position et une orientation suffisantes pour que l'irradiation IR produise une MPPL. Nous estimons en effet que la présence de MPPL traduit un gaz d'électrons fortement excité, donc une grande quantité d'énergie déposée par AuNR et des électrons chauds disponibles pour déclencher la production de ROS.

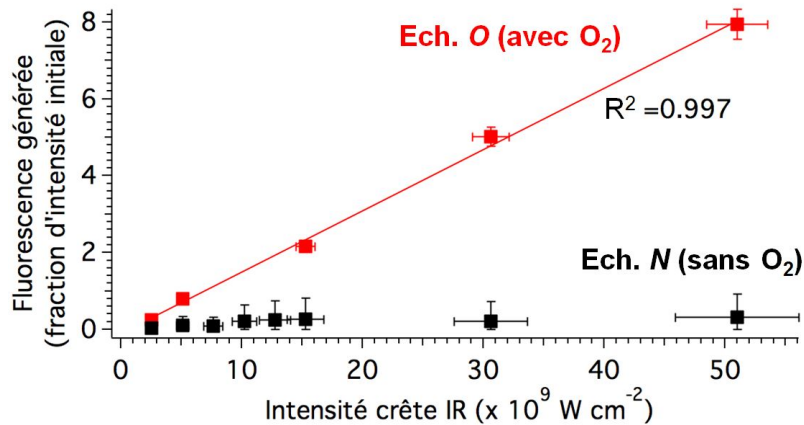


Fig. 5.9 – Production de ROS par des AuNR-A en solution en fonction de l’intensité crête du faisceau IR. Influence de la présence de dioxygène dissout. Nous traçons l’augmentation de fluorescence de Rh produite par 5 min d’irradiation IR à chaque puissance donnée. Les valeurs sont rapportées à la concentration initiale de DHR et à la concentration utile d’AuNR (explications dans le texte). Les différences de volume de solution sont incluses dans les barres d’erreur. Trait plein : régression linéaire dont le coefficient de détermination R^2 est indiqué.

En revanche, on ne détecte aucune augmentation de fluorescence significative pour l’échantillon N dans les mêmes conditions expérimentales. Nous en déduisons que la voie principale de production de ROS ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$) par les AuNR irradiés est O_2 -dépendante. En cela, le phénomène est similaire à l’effet photodynamique des photosensibilisateurs moléculaires présentés en introduction du chapitre [72]. S’il existe un autre mécanisme ne nécessitant pas de dioxygène, celui-ci est négligeable devant le premier et indétectable dans nos expériences.⁷ Cette dépendance en dioxygène constitue le deuxième résultat important et nous nous efforcerons de l’analyser également au paragraphe 5.4. En ce qui concerne les applications cliniques, on peut d’ores et déjà supposer que les AuNR-A auraient un effet photodynamique marginal sur des tumeurs hypoxiques comparé à leur effet dans un environnement oxygéné. A ce titre, les AuNR étudiés ici ne sont pas plus prometteurs que les photosensibilisateurs traditionnels dans ce domaine.

En conclusion, nous avons montré que l’irradiation d’AuNR-A en suspension par des impulsions IR ultrabrèves conduit à la formation de ROS ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$) en présence de dioxygène dissout. La quantité de ROS produite dépend linéairement de la puissance laser dans la gamme d’intensités crêtes $2 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2} < I_0 < 5 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$. Aucune production de ROS n’est détectée en l’absence de dioxygène dissout. Ces résultats confirment et complètent ceux de Zhao *et al.* [147] qui ont démontré le double effet (photodynamique et luminescent) des AuNR *in vitro* soumis à des conditions d’irradiation similaires ($\lambda = 808 \text{ nm}$, $\Delta t = 80 \text{ fs}$, $f_{rep} = 84,5 \text{ MHz}$, puissance moyenne : 50 mW focalisé, 15 à 75 minutes d’irradiation). Dans l’étude en question, seul un accord qualitatif a été obtenu entre les sections efficaces d’absorption à 2 photons et l’efficacité de la production de ROS. Un processus d’excitation à 2 photons a été évoqué par analogie avec la MPPL observée, mais la dépendance en puissance laser n’a pas été présentée. Par ailleurs, Vankayala *et al.* [164] ont également mis en évidence les deux effets *in vivo* (MPPL et production de ROS) en utilisant des AuNR recouverts de lipides sous irradiation laser à très faible puissance (onde continue, $\lambda = 915 \text{ nm}$, $I_0 = 130 \text{ mW cm}^{-2}$, 15 minutes d’irradiation). Les mêmes nano-objets

7. De plus, les résultats écartent l’hypothèse d’une oxydation de DHR déclenchée par un effet purement photothermique des AuNR irradiés.

ont également révélé une production de ROS *in vitro* sous irradiation par un panneau de diodes électro-luminescentes ($\lambda = 940$ nm, 54 mW cm^{-2} , 40 minutes d'irradiation).⁸ Les faibles puissances en jeu indiquent un processus d'excitation à un photon, mais la dépendance en puissance incidente n'a pas non plus été vérifiée. Enfin, ces deux études ont permis d'identifier un mécanisme O_2 -dépendant, mais sans étudier l'effet de sa suppression. Les résultats expérimentaux présentés en Fig. 5.9 offrent donc des informations complémentaires de poids quant à la linéarité du processus d'excitation et au rôle prépondérant du dioxygène.

Dans la partie suivante, nous nous intéresserons à la production de ROS par les mêmes AuNR, dans des conditions d'irradiation similaires, mais nous les étudierons cette fois-ci individuellement dans des films d'hydrogel. Cela permettra de mettre évidence de nouvelles caractéristiques du phénomène, comme sa dynamique, son rayon d'action ou encore sa dépendance en polarisation de l'excitation.

5.3 Production de ROS par un AuNR individuel

Après avoir caractérisé la production de ROS par des AuNR en suspension, nous examinons dans cette partie le même phénomène au niveau d'un nano-objet individuel. A cette fin, nous utilisons les mêmes types d'échantillons qu'au chapitre 4, §4.2. Rappelons que ce sont des films minces (50 nm d'épaisseur environ) d'hydrogel (PVA ou chitosane hydratés) contenant des AuNR-A isolés en faible concentration, le tout sur un substrat de verre borosilicate. Ces échantillons ont déjà été caractérisés (Fig. 4.8). Pour étudier la production de ROS, il est nécessaire d'incorporer aux films de la DHR. Pour cela, nous préparons une solution de DHR dans du DMSO (1 mg mL^{-1}) suivant le protocole en annexe C. $10 \mu\text{L}$ de solution sont mélangées à $90 \mu\text{L}$ d'eau Milli-Q puis une goutte du mélange est déposée sur le film. Au bout de quelques secondes, nous déversons le trop-plein de solution puis l'échantillon est analysé grâce au dispositif de microscopie de fluorescence décrit précédemment (Fig. 4.1). A l'instar des expériences en suspension, nous utilisons les deux faisceaux laser (IR à $\lambda_1 = 1030$ nm et VIS à $\lambda_1 = 515$ nm) dans la même configuration pour exciter à la fois le plasmon longitudinal des AuNR et la fluorescence de la Rh. Rappelons que les deux impulsions sont décalées dans le temps afin de minimiser les effets nonlinéaires indésirables entre les deux faisceaux (voir Fig. 5.8). Le faisceau IR est polarisé linéairement avec un angle de polarisation contrôlé. L'ensemble du dispositif est schématisé de manière simplifiée en Fig. 5.10.

Nous irradiions un échantillon de chaque type (PVA et chitosane) pendant une dizaine de secondes avec une polarisation linéaire *fixe*. Les résultats (imagerie de fluorescence) sont présentés en Fig. 5.11. On observe la MPPL des AuNR au centre de chaque image. En outre, dans le cas du chitosane, on observe une augmentation progressive de la fluorescence sur une zone d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre (soit une surface 10^4 fois plus grande que la section géométrique d'un AuNR) suivie d'une perte de fluorescence sur une zone plus petite de $2 \mu\text{m}$ de diamètre environ. Pour le PVA, les diamètres sont respectivement $5 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ environ et l'effet est plus prononcé en intensité. L'augmentation de fluorescence est le résultat d'une génération de ROS.⁹ Les dimensions et les

8. Un seuil de déclenchement aussi bas pour l'effet photodynamique présente malgré tout des inconvénients. En effet, les conditions d'irradiation employées ici sont similaires à celles de la lumière solaire sur Terre (voir Fig. 5.1). L'utilisation de ces nano-objets en procédures cliniques induirait donc un risque de forte sensibilité à la lumière, comme c'est déjà le cas pour certains photosensibilisateurs traditionnels [72].

9. Cet effet a des dimensions caractéristiques trop importantes pour être uniquement d'origine (photo-)thermique, comme nous l'avons montré au chapitre 2.

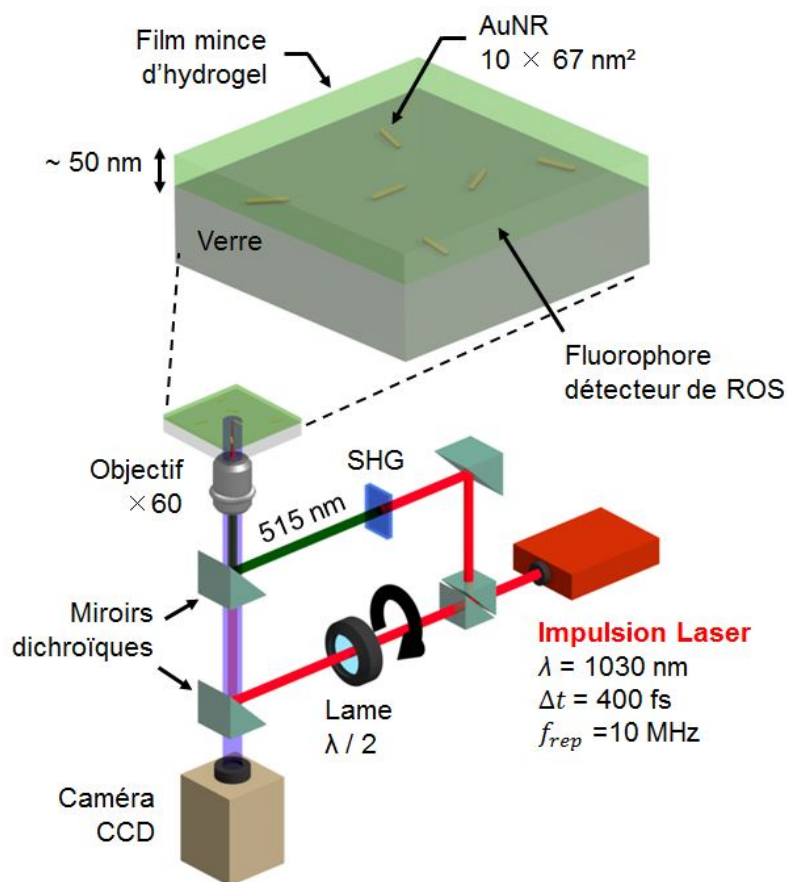


Fig. 5.10 – Schéma simplifié du dispositif expérimental pour les mesures de production de ROS par des AuNR individuels. SHG : génération de seconde harmonique. CCD : dispositif à transferts de charges.

durées étant similaires, nous supposons qu'il s'agit du même phénomène dans les deux hydrogels. La production de ROS impacte une zone très grande comparée à la taille d'un AuNR. Nous appellerons « rayon d'action » le rayon de la zone de fluorescence élevée. Ce rayon est relativement invariant par changement d'AuNR, comme le montre la Fig. 5.12. Il en est de même pour la zone de faible fluorescence. Ces dimensions sont donc caractéristiques de la production de ROS elle-même. Nous vérifions également que la fluorescence est bien due à l'excitation VIS tandis que la tache lumineuse centrale est due aux impulsions IR, ce qui correspond bien à la MPPL (Fig. 5.13).¹⁰

On constate également que les images finales, pour leur partie fluorescence, sont stables au moins à l'échelle de la minute même si le faisceau IR est éteint. En d'autres termes, il n'y a pas d'homogénéisation de la fluorescence par diffusion des fluorophores dans le film. La diffusion de la DHR et de la Rh dans les films est donc négligeable aux échelles de temps et d'espace considérées. Ce résultat important signifie que les motifs ont été formés de manière irréversible. Cela nous permettra d'identifier un mécanisme de production des ROS au paragraphe 5.4. La détection de ROS par la DHR n'explique cependant pas la perte de fluorescence dans une plus petite zone autour de chaque AuNR. Pour celle-ci, nous faisons l'hypothèse d'une réaction chimique supplémentaire entre la Rh formée et $\bullet\text{OH}$, causant la perte de fluorescence de la Rh [168].

10. A la MPPL s'ajoute une part de fluorescence à 2 photons de la Rh (éventuellement exaltée par la RPS de l'AuNR) mais elle reste négligeable en intensité à l'instar de la Fig. 5.8. L'étude de cette fluorescence et de son exaltation éventuelle sort du cadre de ce travail.

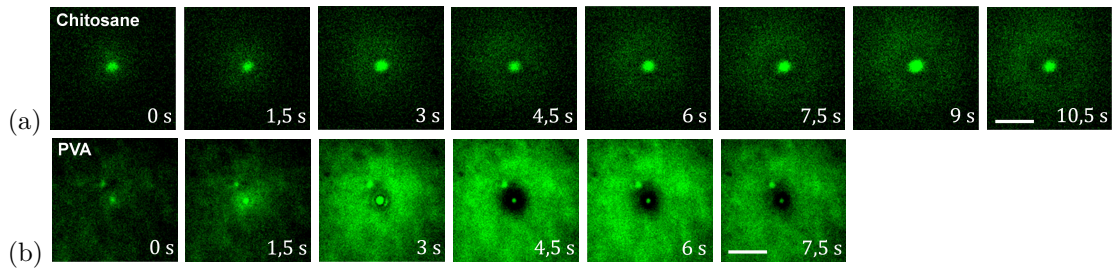


Fig. 5.11 – Production de ROS par des AuNR-A individuels dans des films d'hydrogel, détectée par la fluorescence de Rh. Microscopie de fluorescence (Caméra CCD). (a) Chitosane, (b) PVA. Barre d'échelle : $2 \mu\text{m}$. Fausses couleurs (meilleur contraste à l'écran). Irradiation VIS et IR ($I_0 \approx 10^9 \text{ W cm}^{-2}$).

A notre connaissance, il s'agit de la première observation directe de la production de ROS par une nanoparticule d'or individuelle. Comme les hydrogels ont des propriétés similaires aux milieux biologiques (voir §4.2.1), nos résultats sont cohérents avec les études de thérapie photodynamique *in vitro* utilisant des AuNR [147, 164]. Le rayon d'action mesuré ($2,5 \mu\text{m}$) peut aussi contribuer à préciser le phénomène de production de ROS en milieu biologique. Ce point nécessite néanmoins une description détaillée du mécanisme. Nous l'étudierons donc au paragraphe 5.4. Bien que nos mesures soient présentées en fonction du temps, le type d'échantillon choisi (film mince d'hydrogel) ne permet pas de faire des mesures absolues de quantités de ROS produites par unité de temps. Pour cette raison, on ne peut pas réellement mesurer la dynamique de production de ROS au sens habituel. On peut cependant faire deux observations :

- quelques secondes seulement sont nécessaires pour mesurer avec un bon rapport signal sur bruit la production de ROS par un AuNR individuel. Cette durée est à comparer à la dizaine de minutes nécessaire pour les mesures en suspension ou en milieu biologique [147, 164].
- On atteint la saturation de la détection par la DHR (c'est-à-dire un maximum d'intensité de fluorescence) au bout d'une durée allant de quelques secondes pour le PVA (voir Fig. 5.11 (b), 4,5–7,5 s) à une minute pour le chitosane (Fig. 5.12).

Nous confirmerons ces caractéristiques au paragraphe suivant. Nous avons pour l'instant observé une production de ROS centrée sur chaque AuNR, déclenchée par l'excitation IR et apparemment liée à la MPPL. Il convient également de noter que les AuNR sont intacts après la production de ROS comme en atteste la MPPL (qui est un bon critère de l'intégrité des AuNR, cf. §4.2.4). Pour confirmer le rôle du plasmon longitudinal et montrer l'étroite relation entre gaz d'électrons excités et production de ROS, nous présentons dans la partie suivante des mesures en fonction de l'angle de polarisation de l'excitation.

5.3.1 Dépendance en polarisation de l'excitation (*publication*)

L'objectif de cette nouvelle série de mesures est analogue à celui de l'étude en polarisation de la MPPL (§4.3.3). Il s'agit d'étudier, à puissance IR constante, comment le phénomène de production de ROS varie avec l'angle de polarisation de l'excitation. Pour ce faire, nous reproduisons l'expérience du paragraphe précédent dans le cas du PVA avec une polarisation linéaire de l'excitation IR. La nouveauté consiste à faire varier l'angle de polarisation continûment de 0 à 180° à une

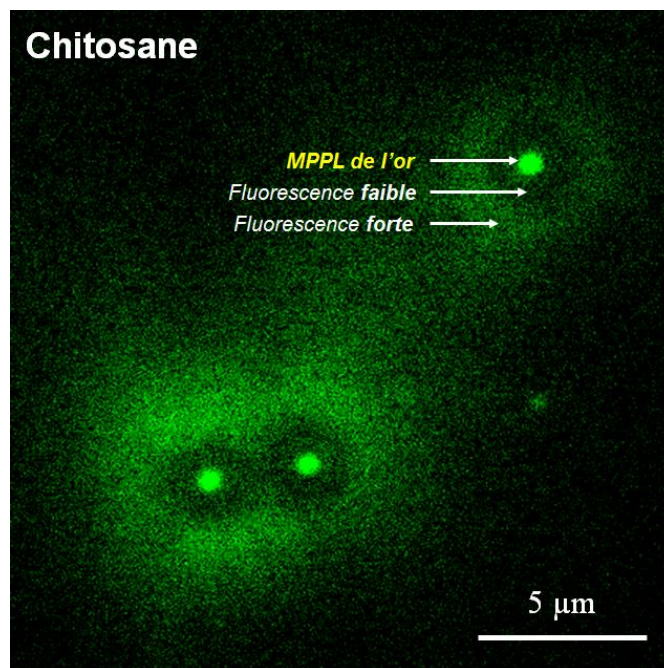


Fig. 5.12 – Production de ROS par des AuNR-A individuels dans un film de chitosane détectée par la fluorescence de Rh. Image prise après environ une minute d’irradiation. Fausses couleurs (meilleur contraste à l’écran). Irradiation VIS et IR ($I_0 \approx 10^9 \text{ W cm}^{-2}$).

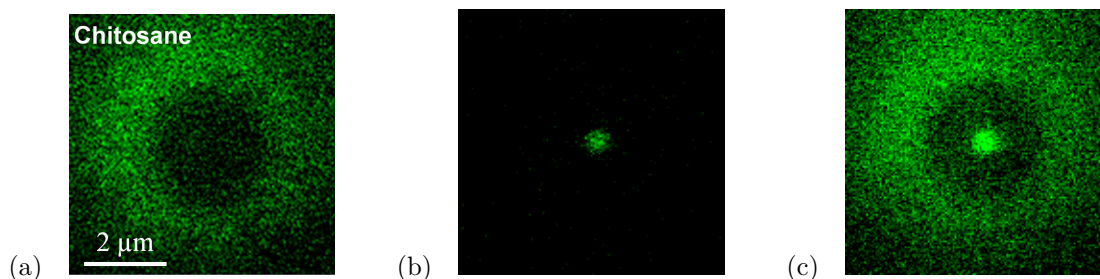


Fig. 5.13 – Mêmes observations qu’en Fig. 5.11 (a) selon le faisceau laser excitateur. (a) VIS uniquement, (b) IR uniquement, (c) VIS + IR.

vitesse de 4° s^{-1} environ. L’expérience dure donc 45 secondes environ au total. Nous enregistrons pendant toute cette durée la fluorescence de Rh résultante (même dispositif que précédemment).

La Fig. 5.14 présente les images de microscopie de fluorescence prises respectivement avant et après l’irradiation complète. On observe la production de ROS par plusieurs AuNR individuels. En ce qui concerne la fluorescence, le résultat est similaire à celui du chitosane (Fig. 5.12), mises à part les différences d’intensité et de dimensions caractéristiques déjà signalées au paragraphe précédent. La MPPL, en revanche, est peu visible sur les images initiale et finale.

Pour analyser plus en détail ces résultats, nous sélectionnons trois AuNR¹¹ (indiqués sur la même figure) pour lesquels nous représentons l’évolution de la fluorescence et de la MPPL en fonction de l’angle de polarisation (Fig. 5.15). **Ces résultats, que nous avons publiés, [51]**, peuvent être interprétés comme suit. Le délai entre deux images successives est de 2,5 secondes environ.

11. Comme au chapitre 4, la faible concentration en AuNR et la forte ressemblance entre les motifs de fluorescence générés semble indiquer que les objets sont tous des AuNR individuels isolés. Nous suivrons donc cette hypothèse dans la suite.

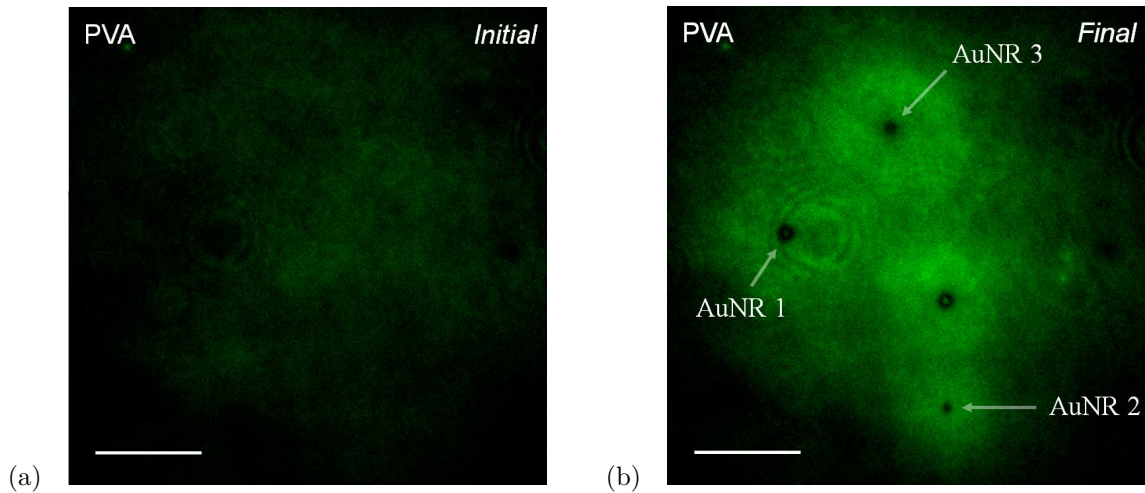


Fig. 5.14 – Production de ROS par des AuNR-A individuels dans un film de PVA sous excitation IR d’angle de polarisation variable. (a) Avant irradiation IR, (b) après l’irradiation IR complète (de 0° à 180°). Echelle : $5 \mu\text{m}$. Fausses couleurs. Irradiation VIS et IR ($I_0 = 1,2 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$).

On retrouve donc un temps caractéristique de production de ROS de l’ordre de la seconde (pour la méthode de détection considérée). La génération de ROS a lieu pour des angles de polarisation spécifiques que l’on peut qualifier d’optimaux et dépendants de l’AuNR choisi. En outre, pour la valeur optimale de l’angle de polarisation, on observe également un maximum de MPPL au centre de chaque image (colonne du milieu). Pour les autres angles, la MPPL disparaît. Il y a donc une forte corrélation entre l’apparition de MPPL et la production de ROS. Or, nous avons démontré au chapitre 4 que la dépendance en polarisation de la MPPL est liée à l’anisotropie de la RPS longitudinale des AuNR. Nous en déduisons que la génération de ROS est aussi liée à l’excitation du plasmon longitudinal des AuNR. Comme les AuNR ont une orientation aléatoire dans le film, l’angle optimal de polarisation dépend du nano-objet.

Ainsi, cette étude en polarisation établit définitivement le rôle déclencheur du plasmon longitudinal dans la génération de ROS. A notre connaissance, c’est la première étude de production de ROS en fonction de la polarisation de l’excitation. Nos résultats sont rendus possibles par la structure particulière des échantillons étudiés : des AuNR individuels immobiles en milieu aqueux (hydrogel). Le plus souvent, les expériences sur les AuNR sont effectuées avec une seule de ces caractéristiques (soit les AuNR sont étudiés individuellement pour leurs propriétés optiques [21, 33], soit par des mesures d’ensemble pour la production de ROS [164]). Nos résultats permettent donc de compléter les connaissances sur l’effet photodynamique des AuNR et sur son lien étroit avec la RPS longitudinale. Nous précisons ce lien au paragraphe 5.4 en proposant à partir de toutes les preuves expérimentales recueillies un mécanisme compatible avec tous les types d’échantillons étudiés. Avant cela, nous exposons brièvement dans le paragraphe qui suit l’ensemble des limites expérimentales inhérentes aux expériences de génération de ROS effectuées sur films minces.

5.3.2 Limites expérimentales

Les avantages des expériences sur AuNR individuels en films minces sont aussi leurs défauts. En effet, l’épaisseur très faible des films ($\sim 50 \text{ nm}$) permet de mesurer la fluorescence de la Rh avec un bon rapport signal sur bruit. On a ainsi accès à des données temporelles et spatiales

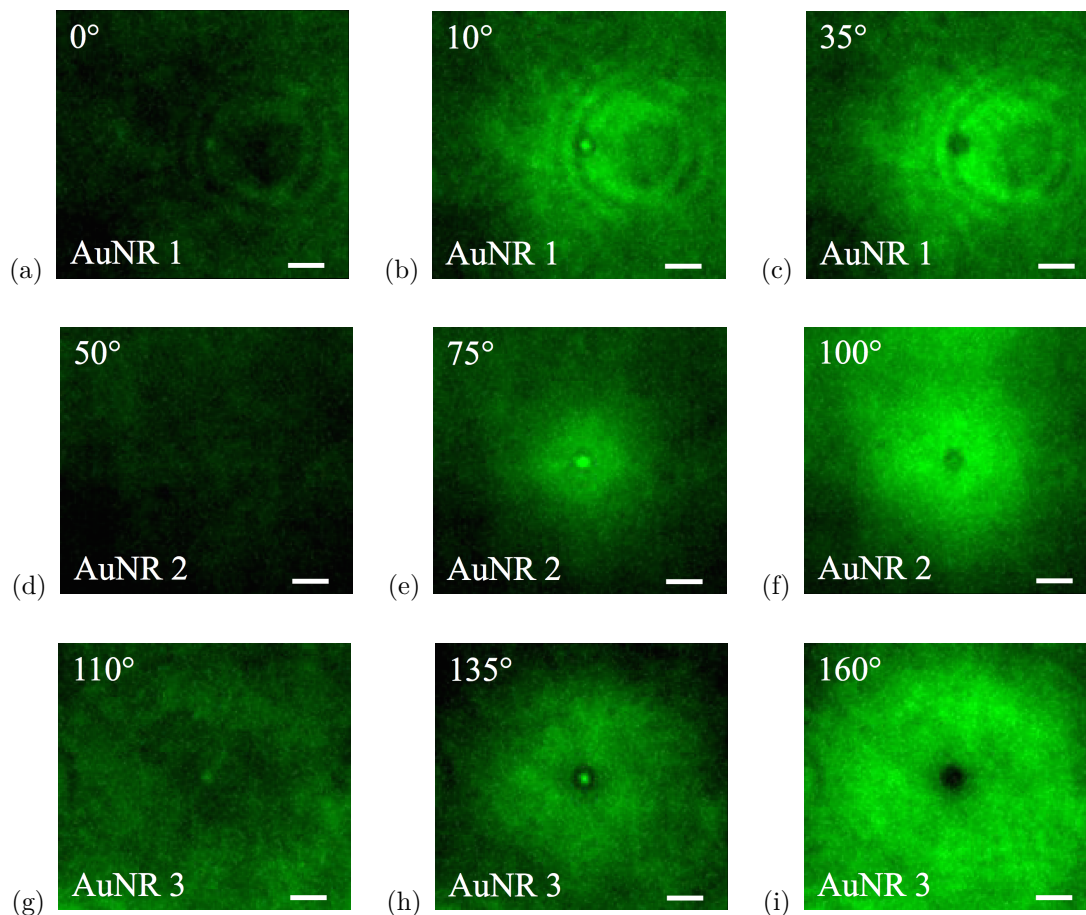


Fig. 5.15 – Production de ROS par trois AuNR-A individuels dans le PVA sous excitation IR à polarisation linéaire tournante (vitesse : 4°s^{-1}). Haut : premier AuNR, (a) 0° , (b) 10° , (c) 35° . Milieu : deuxième AuNR, (d) 50° , (e) 75° , (f) 100° . Bas : troisième AuNR, (g) 110° , (h) 135° , (i) 160° . Barre d'échelle : $1 \mu\text{m}$. Incertitude sur les angles : $\pm 4^\circ$. Fausses couleurs. Irradiation VIS et IR ($I_0 = 1,2 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). **Ces résultats ont été publiés [51].**

claires. Cependant, la configuration des AuNR dans cet échantillon n'est pas la même qu'en milieu biologique. Ils sont situés juste au-dessus d'un substrat de verre semi-infini et juste en-dessous d'un espace semi-infini d'air. D'un point de vue optique, tout d'abord, la situation n'est pas équivalente à celle d'un AuNR en milieu aqueux comme nous l'avons montré au paragraphe 4.2.3. Ensuite, d'un point de vue chimique, l'air constitue un réservoir de dioxygène à moins de 100 nm de la nanoparticule. Encore une fois, c'est loin d'être représentatif d'une situation biologique. Cela empêche aussi d'étudier l'effet de la concentration en dioxygène à l'échelle de la nanoparticule unique. Pour dépasser ces différentes limitations, deux stratégies expérimentales ont été tentées, toutes deux sans succès :

- La première idée a été de fabriquer des films similaires mais pour les recouvrir ensuite d'une goutte d'eau macroscopique. Ainsi, on élimine la proximité de l'air ambiant. Le volume macroscopique d'eau fournit également un environnement optiquement plus proche d'un milieu biologique. Les mesures ont révélé que la Rh diffusait dans l'eau à une vitesse telle que des mesures localisées (le principe même de la microscopie) n'étaient pas réalisables. Au bout de quelques secondes d'excitation IR, l'image en intensité de fluorescence se remplissait d'un bruit de fond empêchant de poursuivre l'expérience.

- La seconde méthode a consisté à fabriquer des films de PVA hydratés plus épais. Pour prouver que les AuNR ne sont plus à proximité de l’air, nous avons choisi d’incorporer les AuNR dans une première couche mince de PVA, puis de la recouvrir d’un film de PVA supplémentaire, plus épais et dépourvu d’AuNR. Le deuxième film a été réalisé par simple dépôt d’une solution de PVA sur le film préalablement réticulé à 145°C. Après évaporation et réticulation, de la DHR a été incorporée au film. La fluorescence de fond est alors devenue trop importante pour pouvoir réaliser les mesures. La profondeur de champ de l’objectif de microscope étant d’environ 1 μm , l’imagerie de fluorescence détecte l’émission du film dans toute son épaisseur. On obtient donc pour un film d’1 μm d’épaisseur environ 20 fois la fluorescence de fond des films minces étudiés précédemment.

La méthode expérimentale elle-même a aussi montré ses limites à travers les difficultés de manipulation de la DHR. Cette sonde fluorescente très sensible subit en effet une oxydation par la lumière ainsi que le dioxygène même dans sa forme naturelle (triplet). Cela conduit à (i) une fluorescence de fond importante qui, nous l’avons montré, a bruité les résultats ; (ii) une obligation de réaliser les expériences rapidement une fois la DHR introduite. Nous aurions pu dépasser ces limites en explorant d’autres pistes expérimentales. Nous en évoquons quelques-unes en conclusion de ce chapitre. L’ensemble des résultats expérimentaux ayant été exposé, la partie suivante est consacrée à l’élaboration de modèles possibles de la production de ROS par les AuNR irradiés.

5.4 Mécanismes proposés

Afin de proposer un modèle de la production de ROS par les AuNR irradiés, nous commençons par résumer les résultats expérimentaux pertinents pour l’analyse :

- Pour des intensités crêtes IR allant de 1 à $50 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$, la quantité de ROS produits est une fonction linéaire de la puissance incidente.
- Pour ces mêmes puissances, la privation de dioxygène dissout fait chuter le taux de production de ROS à un niveau indétectable.
- Un AuNR individuel dans un hydrogel suffit à produire des ROS avec un rayon d’action $R_a \approx 2,5 \mu\text{m}$ indépendant de l’hydrogel choisi.
- La production de ROS est fonction croissante de l’excitation du plasmon longitudinal de l’AuNR.
- La diffusion des fluorophores dans les films est négligeable aux échelles de temps et d’espace considérées.

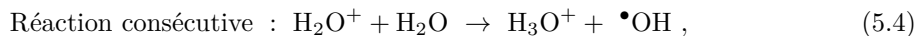
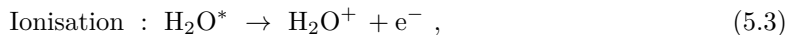
Analysons dans un premier temps les résultats des expériences sur AuNR individuels. Le dernier point implique que le rayon d’action n’est pas le résultat de la diffusion de Rh depuis la position de l’AuNR. Chaque molécule de DHR oxydée l’a été à sa position fixe. Il y a donc eu présence de ROS ($^1\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$) qui ont oxydé la DHR localement jusqu’à une distance R_a de l’AuNR. Or, ces deux espèces ont une durée de vie τ très courte en milieu aqueux à cause de leur forte réactivité (Tableau 5.1) [153, 170]. Calculons alors une borne supérieure du rayon d’action L de ces deux espèces. Compte tenu de la viscosité, nous considérons que leur diffusion dans les films d’hydrogel est au mieux aussi rapide que celle dans l’eau. En utilisant leurs coefficients de diffusion D connus pour l’eau [171, 172], nous calculons leurs rayons d’action maximaux d’après les lois de Fick de la diffusion ($L \sim \sqrt{D\tau}$). Les résultats sont résumés dans le Tableau 5.1.

Espèce	τ (eau) en μs	τ (PVA) en μs	D (eau) en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	L maximal en μm
$^1\text{O}_2$	4,2 [170]	10,3 [170]	1,9 [171]	0,14
$\bullet\text{OH}$	< 1,0 [153]	–	2,8 [172]	0,053
$\text{O}_2^{\bullet-}$	> $5,0 \times 10^4$ [173]	–	1,9 [171]	> 10

Tab. 5.1 – Durées de vie, coefficients de diffusion et rayons d’actions maximaux de certains ROS. Le cas échéant, la référence correspondant à chaque valeur est indiquée.

Les rayons d’action maximaux de $^1\text{O}_2$ et $\bullet\text{OH}$ sont négligeables par rapport à $R_a \approx 2,5 \mu\text{m}$. Nous en déduisons que ces deux espèces réagissent presque à l’endroit où elles ont été produites. Cela correspond bien au mode d’action de ces ROS en milieu biologique [72,153]. En conclusion, ces deux espèces ont été produites sur toute la zone d’action où la fluorescence de Rh est plus marquée. En particulier, elles n’ont pas non plus diffusé depuis la position de l’AuNR. Il nous faut donc rendre compte par un modèle de leur formation sur une zone aussi large. On peut proposer deux mécanismes différents que nous avons commencé à évoquer tout au long de ce chapitre et que nous allons maintenant préciser.

Le premier mécanisme possible serait celui dit de « dissociation de l’eau ». Nikogosyan *et al.* [174] ont mis en évidence la production de radicaux hydroxyles par photo-ionisation et photo-dissociation de l’eau pure sous irradiation ultraviolette intense. Les réactions en jeu peuvent s’écrire [174,175] :



le symbole « * » figurant un état excité. Ce phénomène est une des conséquences connues de la génération de plasma dans l’eau pure par laser femtoseconde [117]. C’est l’un des mécanismes avancés par Bisker *et al.* [122] puis Minai *et al.* [98] pour expliquer la production de ROS par des nanoparticules d’or irradiées : l’exaltation du champ proche électromagnétique aurait ionisé des molécules d’eau, conduisant à la rupture de liaisons covalentes et à la production de ROS. En effet, nous avons calculé au chapitre 3 qu’un plasma sous-critique pouvait se développer autour d’un AuNR soumis à ce type d’irradiation IR ultrabrève. Le mécanisme de dissociation de l’eau consiste à faire l’hypothèse que certains électrons diffusent dans le film jusqu’à une distance R_a pour ioniser par collision des molécules d’eau. Des radicaux hydroxyles seraient ensuite formés par des réactions similaires à (5.3) et (5.4).¹² Boulais *et al.* [37] ont en effet calculé que dans des conditions similaires,¹³ un plasma de densité $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pouvait s’étendre au delà d’une distance $R = 1,0 \mu\text{m}$ d’un AuNR.

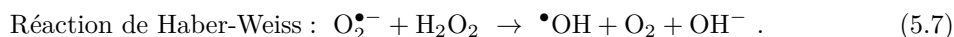
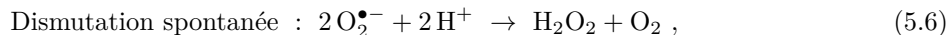
Cette première hypothèse suppose néanmoins que (i) les électrons libres puissent diffuser sur une distance R_a et (ii) qu’après diffusion, ils soient suffisamment énergétiques pour ioniser une molécule d’eau par collision (échange d’énergie de 11 eV environ, voir chapitre 3). Les électrons peuvent acquérir cette énergie élevée aux temps courts en étant accélérés par Brehmsstrahlung inverse dans le champ proche exalté de l’AuNR (voir chapitre 3). Le modèle de dissociation de

12. Une photo-dissociation directe des molécules d’eau à grande distance des AuNR est exclue car l’irradiation ne modifie pas la fluorescence dans les zones sans AuNR (Fig. 5.12 et 5.14).

13. Irradiation d’un AuNR de $10 \times 41 \text{ nm}^2$ par une impulsion laser de 45 fs, 800 nm, $120 \mu\text{J cm}^{-2}$.

l'eau souffre toutefois du fait que les réactions (photo-)chimiques proposées ne font pas intervenir le dioxygène. Compte tenu de la forte dépendance en dioxygène observée expérimentalement, force est de constater qu'un tel mécanisme, s'il existe, est largement minoritaire.

A contrario, on peut proposer un second mécanisme, dit « de l'ion superoxyde » ($\text{O}_2^{\bullet-}$), schématisé en Fig. 5.16. Il s'agit à peu de choses près de l'effet photodynamique de type I décrit en introduction. Selon ce mécanisme, des électrons chauds issus de l'or peuvent réagir avec le dioxygène pour former l'ion superoxyde. Ce dernier peut former H_2O_2 puis $\bullet\text{OH}$ par les réactions suivantes (déjà présentées en introduction) [72, 153] :



L'ion superoxyde est le ROS avec la plus grande durée de vie [153, 173]. On calcule alors qu'il peut diffuser sur des distances au moins égales à R_a avant de réagir (voir Tableau 5.1) conformément à ses propriétés en milieu biologique [173]. Ce mécanisme permet donc d'expliquer la formation de radicaux hydroxyles sur toute la zone d'action autour de chaque AuNR. Il tient également compte de la dépendance en dioxygène. C'est le type de mécanisme mis en avant par Gao *et al.* [41] pour expliquer la production de ROS par des nanocages d'or soumises à une irradiation IR. Les auteurs de cette étude évoquent également le transfert « retour » d'électrons d' $\text{O}_2^{\bullet-}$ vers l'or, accompagné d'un changement de spin du dioxygène formant l'oxygène singulet. Cela peut aussi se produire dans nos expériences, quoique cela ne puisse justifier la valeur élevée de R_a étant donné le faible rayon d'action de l'oxygène singulet (Tableau 5.1).

En première approximation, on peut évaluer la pertinence de chacun des deux mécanismes à la lumière des résultats du chapitre 3. En évaluant la formation d'un plasma autour de l'extrémité d'un AuNR, nous y avons calculé que la production d'électrons libres par ionisation de l'eau (par absorption de photons ou par collisions) était négligeable (*population 1*). La grande majorité des électrons libres résultaient d'une émission d'électrons depuis le métal (*population 2*). La production de radicaux hydroxyles selon le *premier* mécanisme est fonction de la *population 1* d'électrons (il ne permet de produire qu'un radical par molécule d'eau réellement ionisée) alors que selon le *second* mécanisme, elle est fonction¹⁴ des *populations 1 et 2* (tout électron libre peut potentiellement participer à la réaction). Le calcul comparatif des deux populations effectué au chapitre 3 est donc en faveur du second mécanisme, dit « de l'ion superoxyde » (Fig. 5.16). Nous retiendrons donc ce mécanisme. Les légères différences entre les deux hydrogels (PVA et chitosane) peuvent ainsi s'expliquer par des différences de durée de vie ou de coefficient de diffusion de $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Enfin, il nous reste à rendre compte de la linéarité de la production de ROS avec la puissance laser (expériences en suspension). L'énergie de photon utilisée (1,2 eV) étant supérieure à l'énergie nécessaire pour transformer une molécule de $^3\text{O}_2$ en $^1\text{O}_2$ (≈ 1 eV), un processus d'excitation à 1 photon est compatible avec une photosensibilisation de l'oxygène (création d'oxygène singulet par effet photodynamique de type II). Le transfert d'énergie peut être thermique [176] ou par deux transferts d'électrons successifs [41]. Ce mécanisme était indétectable dans les expériences en films à cause de la diffusion limitée de la DHR couplée au faible rayon d'action de $^1\text{O}_2$. Nous suggérons qu'il constitue le principal effet mesuré en suspension à haute puissance incidente puisque la diffusion de la DHR n'est plus limitée. La linéarité observée est en revanche incompatible avec

14. Compte tenu de la proximité de l'air, on peut considérer le dioxygène en excès.

le mécanisme de l'ion superoxyde. En effet, en supposant que le dioxygène est en excès, selon ce mécanisme la quantité de $\bullet\text{OH}$ produits est proportionnelle au cube de la quantité d'électrons en solution (3 électrons sont nécessaires pour former un radical). Or, au chapitre 3 nous avons tracé la densité maximale en électrons libres au voisinage d'un AuNR en fonction de la puissance laser (Fig. 3.8). Si l'on approchait la courbe sur cette figure par une fonction puissance, l'exposant serait supérieur à 1. La composée de ces deux fonctions ne peut aboutir à une relation linéaire entre la production de ROS et l'intensité laser. Le mécanisme de l'ion superoxyde ne peut donc pas expliquer ce résultat.

En résumé, nous avons proposé un ensemble de mécanismes pour expliquer la production de ROS par les AuNR soumis à une irradiation laser ultrabrève. Tout d'abord, des électrons libres émis par les AuNR peuvent réagir avec O_2 pour former $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ces ions ont une durée de vie suffisante pour diffuser sur plusieurs microns avant de réagir. Puis, nous faisons l'hypothèse que H_2O_2 et $\bullet\text{OH}$ se forment par deux réactions chimiques successives (dismutation spontanée de $\text{O}_2^{\bullet-}$ et réaction de Haber-Weiss). Par ailleurs, par transfert d'électrons ou d'énergie, les AuNR irradiés peuvent générer $^1\text{O}_2$ à partir du dioxygène triplet $^3\text{O}_2$. Ces hypothèses nécessiteraient une confirmation expérimentale. Nous proposons dans la conclusion ci-dessous des pistes possibles pour y parvenir, ainsi qu'une confrontation de nos résultats aux enjeux de la thérapie photodynamique en général.

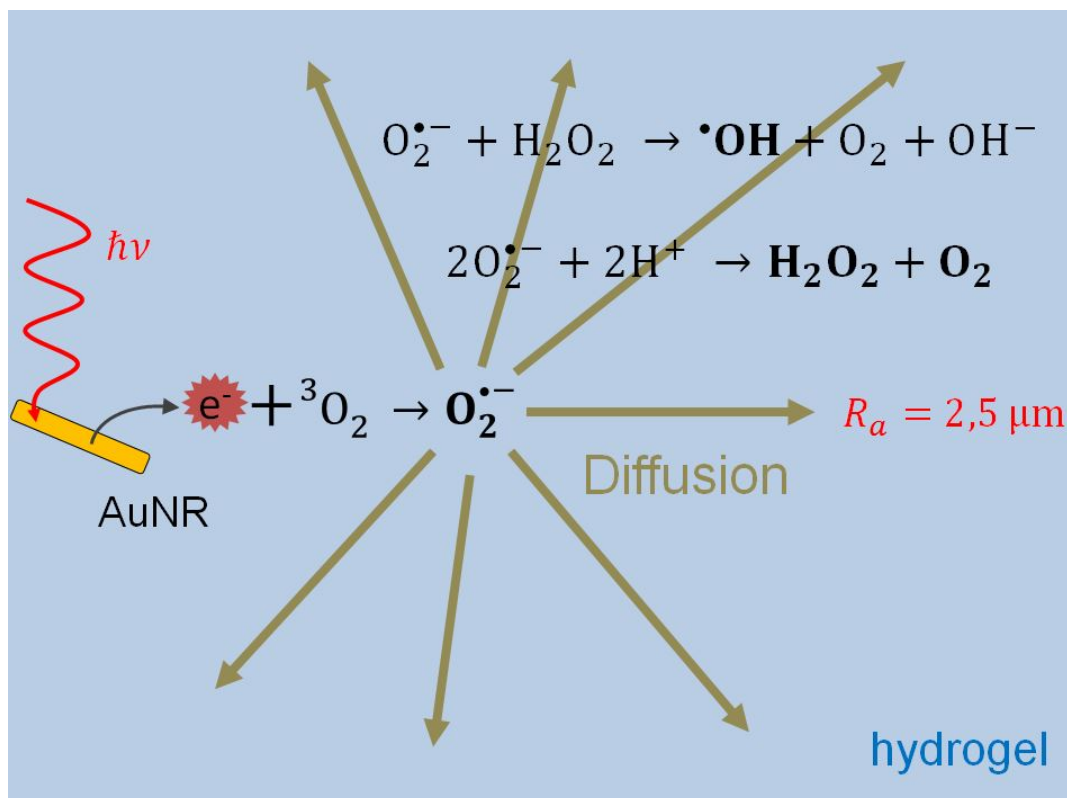


Fig. 5.16 – Schéma du principe de production de ROS par des AuNR individuels dans un film d'hydrogel (second mécanisme proposé). Le schéma n'est pas à l'échelle. E : énergie. e^- : électron.

Conclusion

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre la production de ROS ($^1\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$) par des AuNR-A irradiés par des impulsions laser IR ultrabrèves. Pour ce faire, nous avons d'abord détaillé la méthode de mesure : la microscopie de fluorescence à l'aide de la sonde fluorescente DHR (dihydro-rhodamine 123). Cette molécule initialement éteinte réagit avec $\bullet\text{OH}$ et $^1\text{O}_2$ pour former le fluorophore Rh (rhodamine 123). Le dispositif expérimental comprend deux faisceaux excitateurs : des impulsions ultrabrèves IR ($\lambda_1 = 1030$ nm) pour exciter le plasmon longitudinal des AuNR et des impulsions ultrabrèves VIS ($\lambda_2 = 515$ nm) pour exciter la fluorescence de la Rh. Grâce à ce dispositif, nous avons ensuite démontré la production des ROS par des AuNR à la fois en suspension et dans des films minces d'hydrogel. Pour des intensités crêtes IR allant de 1 à 50×10^9 W cm $^{-2}$, on détecte la production de ROS en quelques minutes (respectivement une seconde) pour les AuNR en suspension (respectivement en films). La quantité de ROS produits en suspension est une fonction linéaire de la puissance incidente. Le dioxygène dissout semble être un élément indispensable au phénomène. En contrepartie, les expériences en films ont révélé que des AuNR individuels suffisaient à générer des ROS avec un rayon d'action de 2,5 μm environ. L'effet est directement lié à l'excitation du plasmon longitudinal des AuNR-A, ce que nous avons pu vérifier par une étude en polarisation de l'excitation. Les nanoparticules sont par ailleurs laissées intactes par le phénomène.

Enfin, nous avons proposé des mécanismes physico-chimiques pour expliquer les résultats expérimentaux. En résumé, deux mécanismes sont retenus. Le premier met en jeu l'émission d'électrons du métal, la formation puis la diffusion de $\text{O}_2^{\bullet-}$ et la formation de H_2O_2 et $\bullet\text{OH}$ par réactions chimiques [41, 153]. Il rend correctement compte des observations en films minces. Le second suppose la transformation de $^3\text{O}_2$ en $^1\text{O}_2$ à la surface des AuNR par des transferts d'électrons ou d'énergie [41, 176]. Il permet quant à lui d'expliquer la relation linéaire entre la quantité de ROS produits en suspension et la puissance IR incidente. Les deux mécanismes correspondent en grande partie aux effets photodynamiques de type I et II, respectivement (voir l'introduction de ce chapitre). Ils nécessitent tous les deux la présence de dioxygène dissout, en accord avec les résultats expérimentaux. La production de $^1\text{O}_2$ semble dominer en suspension, comme pour les photosensibilisateurs moléculaires qui fonctionnent principalement via l'effet photodynamique de type II [72]. Nous faisons l'hypothèse que ce sont la faible durée de vie de cette espèce et la diffusion limitée de la DHR qui rendent cet effet indétectable dans les expériences en films minces.

Les mécanismes proposés ne sont toutefois que des hypothèses qui ne sont confortées que partiellement par les résultats expérimentaux. En particulier, des expériences complémentaires seraient nécessaires pour identifier séparément la présence ou l'absence de chaque ROS évoqué. Une stratégie possible consisterait à conserver une méthode optique. Par exemple, l'acide 9,10-anthracènediyl diméthylène dimalonique (ABDA) et le *Singlet Oxygen Sensor Green* (SOSG) sont des sondes spécifiques de $^1\text{O}_2$ [41, 147]. Le bleu de méthylène, quant à lui, blanchit par réaction spécifique avec les radicaux hydroxyles [177]. Enfin, le dihydroéthidium est une sonde spécifique de l'ion superoxyde. La liste est en réalité bien plus longue [165]. On pourrait également évaluer la présence d'électrons en solution en mesurant leur bande d'absorption dans le proche-infrarouge par une expérience pompe-sonde ultrarapide [178]. Les perspectives expérimentales dans ce domaine sont très nombreuses.

Nos résultats placent cependant d'ores et déjà les AuNR en bonne place parmi les candidats à une nouvelle forme de thérapie photodynamique. En cela, ils confirment les bons résultats obtenus

contre les cellules cancéreuses par Zhao *et al.* [147] puis Vankayala *et al.* [164]. L'effet photodynamique produit serait nouveau non par ses effets mais par son mode d'activation. Tout d'abord, par rapport à la procédure habituelle, la source pulsée ultrabrève place le phénomène à l'extrémité opposée du « spectre » des interactions laser-tissu traditionnelles (Fig. 5.17). Pour des puissances laser bien choisies ($\sim 10^9 \text{ W cm}^{-2}$), on peut espérer prévenir tout effet de l'onde lumineuse en l'absence de nanoparticules plasmoniques. A ces mêmes puissances, les nano-objets fourniraient l'exaltation de champ local nécessaire pour déclencher une action dans le domaine de l'ablation induite par plasma (voir même figure). Ensuite, les AuNR ne seraient pas seulement de bons absorbeurs capables de transférer leur énergie pour générer l'effet photodynamique, ils agiraient également comme amplificateurs de champ local et générateurs de nanoplasma activés par laser. C'est la principale différence de fonctionnement entre les nanoparticules plasmoniques et les photosensibilisateurs moléculaires traditionnels. Si l'on ajoute à cela les capacités d'imagerie nonlinéaire (MPPL) exposées au chapitre précédent, l'AuNR a tous les atouts pour devenir une plateforme « théranostique », c'est-à-dire un objet alliant des propriétés d'imagerie et thérapeutiques, qui seraient ici activées par des impulsions laser ultrabrèves.

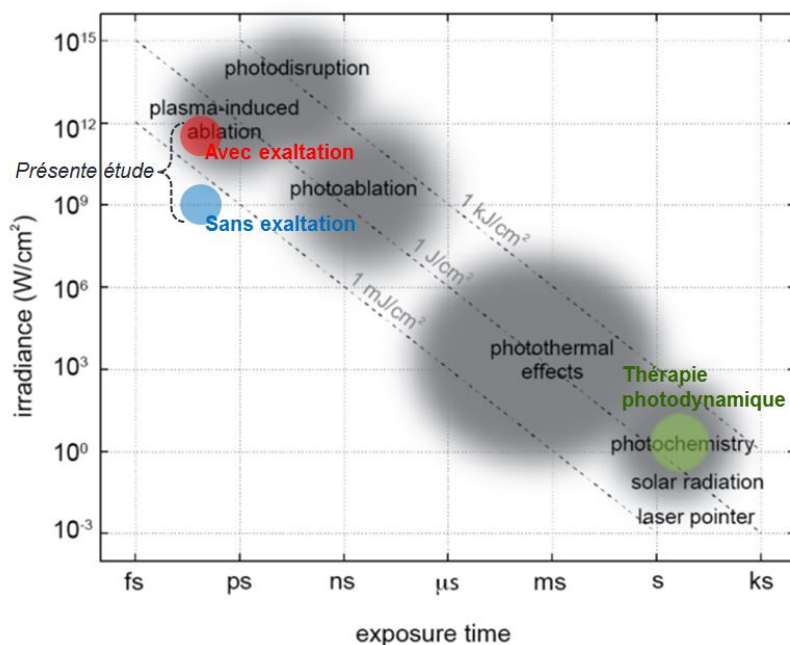


Fig. 5.17 – Idem Fig. 5.1 avec les données du présent travail surimprimées (intensité crête $I_0 = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$). Adapté d'après Cox [152].

En dernier lieu, un bémol est apporté par les résultats de dépendance en dioxygène de la production de ROS. En effet, de par leurs propriétés de génération plasmonique de nanoplasma, les AuNR laissent entrevoir la possibilité d'un effet photodynamique par dissociation de l'eau indépendamment de l'oxygénation des tissus (voir §5.4). Nos résultats ne permettent pas de mettre en évidence ce mode d'action. Ils montrent au contraire une production de ROS bien plus importante en présence de dioxygène qu'en environnement désoxygéné. Une amélioration de la sensibilité de nos mesures permettrait peut-être de déceler l'apparition de ce mécanisme, fournissant ainsi une nouvelle approche potentielle pour le traitement des tumeurs hypoxiques [154].

Conclusion

Ce travail avait pour point de départ deux ensembles de connaissances distincts. Le premier, du côté fondamental, regroupe toute la physique du système AuNR-milieu aqueux sous excitation optique. Ces processus sont en effet relativement bien connus dans la plupart des situations simples (perturbations modérées). Il s'agit notamment de la réponse optique de l'AuNR et de la dynamique des échanges d'énergie photo-induits. Le second se situe du côté des applications. L'AuNR s'est en effet révélé très utile dans la production d'effets biologiques ou biomédicaux déclenchés par la lumière. Cela tient surtout à la biocompatibilité de l'or et aux propriétés remarquables de la RPS des AuNR (contrôle de la longueur d'onde de résonance, facteur de qualité). Ces nano-objets ont ainsi fait leurs preuves dans de nombreuses applications biomédicales allant du diagnostic aux thérapies du cancer en passant par l'imagerie.

Cependant, comme nous l'avons signalé en introduction, les mécanismes physiques qui gouvernent les effets biologiques des AuNR n'ont pas livré tous leurs secrets. Par exemple, les processus d'émission d'électrons aux puissances modérées, les mécanismes de photoluminescence ou de nanochirurgie des cellules font encore débat. C'est l'explication physico-chimique d'une partie de ces effets qui a motivé notre travail de thèse. Nous avons abordé ces questions en étudiant la physique du système modèle AuNR-milieu aqueux sous excitation laser ultrabrève sur les plans numérique et expérimental. Ce choix a permis un bien meilleur contrôle sur nos essais avec notamment plusieurs expériences sur AuNR individuel. Dans le cadre d'un travail de thèse, nous avons dû limiter notre étude en excluant les aspects biologiques eux-mêmes. Toutefois, nous avons reproduit l'essentiel des conditions pertinentes pour les effets biologiques photo-induits (propriétés optiques, mécaniques, chimiques spécifiques).

L'ensemble de nos résultats fait ressortir l'influence prépondérante d'un type de particules : les électrons « chauds », ce terme désignant au sens large les électrons possédant un excès d'énergie élevé par rapport au niveau de Fermi. Il s'agit plus précisément des électrons chauds *non cohérents*, par opposition à l'oscillation cohérente plasmonique. Les électrons chauds sont fondamentalement très présents en plasmonique ultrarapide. Au-delà, nous avons montré qu'ils jouent un rôle plus important que la température et le champ proche exalté dans les phénomènes étudiés, comme nous allons maintenant le résumer.

Au chapitre 1, pour commencer, nous avons défini puis calculé la réponse optique d'un AuNR. Cette partie préliminaire a surtout consisté à rappeler les propriétés optiques de l'or et à définir la notion de résonance de plasmon de surface. Cette propriété confère notamment aux nanoparticules d'or une forte absorption du champ incident et son amplification locale (champ proche exalté). Nous avons également modélisé avec précision la réponse optique stationnaire d'un AuNR à grand rapport d'aspect dans l'eau selon deux méthodes numériques distinctes, la DDA et la BEM. D'ores

et déjà, la dépendance de la fonction diélectrique envers la fonction de distribution électronique f nous a permis d'entrevoir l'influence des électrons chauds sur la réponse optique, en particulier en régime de distribution athermale.

Ensuite, nous avons calculé au chapitre 2 la dynamique des échanges d'énergie dans le système AuNR-environnement aqueux suite à l'absorption d'une impulsion laser ultrabrève. L'analyse de la réponse aux temps longs (≥ 10 ps) a révélé une concentration spatiale et temporelle de la chaleur dans l'environnement proche de la nanoparticule. Nous avons montré les applications possibles de cette injection d'énergie photo-thermique au niveau nanométrique. L'analyse aux temps courts (< 2 ps) a été faite suivant deux modèles comparés : une approche thermique simplifiée et un modèle plus général fondé sur l'équation de Boltzmann. Ce dernier autorise une distribution électronique quelconque. Nous avons mis en évidence une forte atténuation de plasmon transitoire, dont la prise en compte est nécessaire à l'évaluation correcte de l'émission d'électrons. Cette réponse optique a pu être interprétée en étudiant les variations transitoires de la fonction diélectrique selon les deux modèles. L'approche thermique en fournit une approximation correcte malgré ses hypothèses simplificatrices. En revanche, seul le modèle athermal permet de rendre compte de l'émission d'électrons de façon cohérente. Nous l'avons établi en séparant cette émission selon trois processus : photoémission, émission thermionique $e-e$, émission thermionique $e-ph$. L'émission thermionique $e-e$ s'est révélée dominante, ce qui explique l'échec de l'approche thermique, qui suppose un gaz d'électrons à l'équilibre. Ce sont donc les électrons chauds (non cohérents) d'énergie proche de l'énergie critique qui, par collisions avec d'autres électrons, représentent l'essentiel de l'émission d'électrons de l'AuNR vers l'eau.

Le chapitre 3 s'insère dans la continuité du chapitre 2. Nous y avons développé le calcul de la photo-génération d'un nanoplasma dans l'environnement aqueux d'un AuNR. En utilisant la théorie de Keldysh et le modèle d'équation à taux de Vogel *et al.*, nous avons calculé la formation et la croissance d'un plasma dans le champ proche exalté d'un AuNR. Selon ce modèle, deux termes de source contribuent a priori à augmenter la densité du plasma dans l'eau : l'émission d'électrons depuis le métal et la photoionisation directe de l'eau dans le champ proche exalté. A nouveau, la prise en compte de la réponse optique transitoire (chapitre 2) fait chuter le facteur d'exaltation de champ par atténuation de la RPS. Par conséquent, nous avons montré que la photoionisation directe est négligeable. C'est l'émission thermionique $e-e$ depuis le métal qui soutient la croissance du nanoplasma. Nous en tirons plusieurs conclusions. Premièrement, comme le modèle athermal est le seul pouvant rendre compte de l'émission d'électrons de façon cohérente, il en va de même pour le calcul de la densité de plasma. Deuxièmement, le mécanisme de formation de ce plasma met à nouveau en valeur le rôle prépondérant des électrons chauds non cohérents (émission thermionique $e-e$) par opposition à un processus purement plasmonique (exaltation de champ). Enfin, l'ensemble de ces considérations nous a permis d'estimer un seuil de claquage optique.

Les deux derniers chapitres sont consacrés aux résultats expérimentaux. Dans le chapitre 4, nous avons mis en évidence la MPPL de deux types d'AuNR, soit en grand nombre en suspension dans l'eau, soit isolés dans un film d'hydrogel. Nous avons démontré grâce à une étude en polarisation que la MPPL avait une signature à 3 photons. Le rôle déclencheur du plasmon longitudinal a été mis en évidence. La MPPL est à la fois robuste vis-à-vis de changements d'environnement et un indicateur sensible des déformations photo-thermiques des nanoparticules. L'émission est partiellement dépolarisée et présente un spectre visible large bande sans pic net. Aux fortes puissances, la dépendance de l'intensité de MPPL en puissance 3 de l'intensité incidente est remplacée par une relation linéaire. Nous avons interprété les résultats expérimentaux grâce à un mécanisme de

MPPL fondé sur une absorption successive, non cohérente, de plusieurs photons par des électrons, suivie de la désexcitation radiative de ces derniers. Ce modèle est à opposer à celui d'« émission de plasmon » selon lequel le plasmon (oscillation cohérente) relaxe en émettant un photon. Les électrons chauds non cohérents (et leur relaxation) se situent donc une fois de plus au centre de ce processus.

Enfin, le dernier chapitre est dédié aux résultats expérimentaux de production de dérivés réactifs de l'oxygène. Nous avons établi que les AuNR, qu'ils soient en suspension ou individuels dans un film d'hydrogel, produisent ces dérivés sous excitation optique pulsée. Nous avons mis en évidence la production spécifique de radicaux hydroxyle et d'oxygène singulet. Cette photo-génération d'espèces oxydantes est entièrement dépendante du dioxygène dissout dans le milieu. Elle suit également une dépendance linéaire en intensité laser. Nous avons démontré que l'effet était lié au plasmon longitudinal par une étude en polarisation. Deux mécanismes principaux ont été retenus. Le premier fait intervenir la formation d'ions superoxyde par émission d'électrons du métal et réaction avec le dioxygène dissout. Le second fait appel à la formation d'oxygène singulet à la surface des nanoparticules par transfert d'électrons ou d'énergie. Nous avons montré qu'il faut considérer ces deux processus à la fois pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. En particulier, le premier modèle rend compte des expériences en films minces. Il est à nouveau déclenché par des électrons chauds émis de l'or par émission thermionique. Dans la continuité du mécanisme de formation du plasma, il convient de remarquer que le rôle du champ proche exalté dans la formation de ces espèces réactives est négligeable.¹⁵

L'importance des électrons chauds non cohérents en plasmonique ultrarapide est donc confirmée. Les avancées que nous offrons par rapport à l'état de l'art sont centrées sur ce thème. Par exemple, il apparaît maintenant clair que le calcul d'un seuil de claquage optique sans prise en compte de l'émission d'électrons du métal vers l'eau, comme l'ont fait certains groupes [122], est inadapté. En outre, lorsque cette émission est intégrée, la nature athermale de la distribution joue un rôle clé et le modèle athermal est donc indispensable, contrairement à ce que proposent Boulais *et al.* [37,38]. La MPPL doit également être interprétée en termes d'excitation mono-électronique avec absorption successive de photons puis recombinaison. C'est en opposition avec la signature plasmonique observée en photoluminescence monophotonique par Fang *et al.* [21]. Enfin, les résultats du chapitre 5 écartent le mécanisme de production de dérivés réactifs de l'oxygène par photo-dissociation de l'eau. Ce n'est donc pas le champ proche exalté qui est le premier responsable de ce plasma mais les électrons chauds issus du métal. Nous avons également montré que la prise en compte de la réponse optique transitoire de l'AuNR était primordiale pour la modélisation des effets biologiques à forte puissance laser. A notre connaissance, c'est la première fois que les variations transitoires sont prises en compte par rétroaction immédiate sur la réponse plasmonique [11, 37, 122]. L'hypothèse plus grossière de propriétés optiques constantes conduit à une surestimation de l'absorption, de l'exaltation de champ local et de tous les effets qui en découlent.

Malgré ces progrès relatifs, les perspectives de recherche restent nombreuses. Sur le plan numérique, au vu des températures électroniques très élevées dans le métal, le modèle athermal pourrait être affiné en incluant la participation accrue des électrons d à tous les échanges d'énergie (absorption, diffusion, émission). Cela consisterait par exemple à étendre l'approche de Lin *et al.* [44] pour G et C_e au reste du modèle. La simulation du plasma pourrait aussi être considérablement améliorée, en prenant en compte la distribution en énergie des électrons qui le constituent, ainsi que l'écrantage

¹⁵. Nous aurions pu intuitivement suggérer que le processus de photo-dissociation et/ou photoionisation de l'eau était prépondérant, mais il n'en est rien.

de la RPS par ce plasma, à l'instar de Boulais *et al.* [37]. Quant aux expériences, elles n'ont pas permis d'expliquer la forme du spectre de MPPL large bande. Ce point pourrait être éclairci soit par une simulation complète des désexcitations radiatives intrabandes et interbandes, soit par des expériences avec un meilleur rapport signal sur bruit, qui permettrait de mesurer ce spectre pour des faibles puissances excitatrices. Enfin, il serait utile de confirmer les résultats des expériences de production de dérivés réactifs de l'oxygène par des expériences visant à détecter spécifiquement chaque type d'espèce produite [41, 147, 178]. Ces méthodes permettraient d'approfondir davantage la compréhension des effets biologiques des AuNR.

Annexe A

Fonction de Fowler

La fonction de Fowler, représentée en Figure A.1, est définie par [109, 179] :

$$F(x) = \begin{cases} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{\exp(mx)}{m^2} & \text{si } x \leq 0, \\ \frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2} - \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{\exp(-mx)}{m^2} & \text{si } x \geq 0. \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

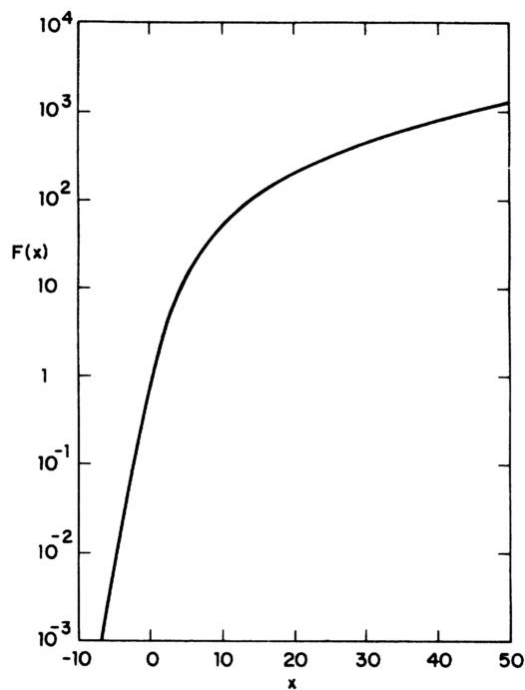


Fig. A.1 – Fonction de Fowler d'après Bechtel *et al.* [109].

Annexe B

Schéma numérique

Démonstration et expression du schéma numérique aux différences finies (implicite centré) utilisé dans les simulations numériques du modèle athermal (chapitre 2). D'après le paragraphe §2.2.2, le modèle athermal consiste à résoudre l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-e} + \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-ph} + \left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{abs}, \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-ph} = \frac{C_{e-ph}}{\sqrt{E}} \frac{\partial}{\partial E} \left(f(E)[1 - f(E)] + k_B T_l \frac{\partial f}{\partial E} \right), \quad (\text{B.2})$$

$$\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{e-e} = \frac{f(0) C_{e-e}}{\sqrt{E}} \frac{\partial}{\partial E} \left(f(E)[1 - f(E)] + k_B T_e^* \frac{\partial f}{\partial E} \right), \quad (\text{B.3})$$

$$\left(\frac{\partial f(E)}{\partial t} \right)_{abs} = \frac{P_{abs}(t)}{K} [f(E - \hbar\omega_{las}) - 2f(E) + f(E + \hbar\omega_{las})]. \quad (\text{B.4})$$

Le lecteur est renvoyé au paragraphe en question pour la définition des termes et les références bibliographiques correspondantes. La dépendance en énergie est omise pour plus de clarté. L'équation (B.1) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\alpha}{\sqrt{E}} \left(\frac{\partial f}{\partial E} - 2f \frac{\partial f}{\partial E} \right) + \frac{\beta}{\sqrt{E}} \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} + \gamma [f(E + \hbar\omega_{las}) - 2f + f(E - \hbar\omega_{las})], \quad (\text{B.5})$$

en posant

$$\alpha = C_{e-ph} + C_{e-e} f(0), \quad (\text{B.6})$$

$$\beta = C_{e-ph} k_B T_l + C_{e-e} f(0) k_B T_e^*, \quad (\text{B.7})$$

$$\gamma = \frac{P_{abs}(t)}{K}. \quad (\text{B.8})$$

On choisit comme pas de résolution en énergie $dE = 1$ meV, ce qui donne $\hbar\omega_{las} = 1200 dE$. Le pas de temps est fixé à $dt = 1$ fs. On linéarise l'équation par la méthode des différences finies implicites centrées. On peut alors écrire $\forall (i, n)$,

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{dt} = \frac{\alpha}{\sqrt{E_i}} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}}{2 dE} - f_i^n \frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}}{dE} \right) + \frac{\beta}{\sqrt{E_i}} \frac{f_{i+1}^{n+1} - 2 f_i^{n+1} + f_{i-1}^{n+1}}{dE^2} + \gamma (f_{i+1200}^{n+1} - 2 f_i^{n+1} + f_{i-1200}^{n+1}), \quad (\text{B.9})$$

où l'indice i se rapporte à l'énergie et l'exposant n au temps. Les coefficients α , β et γ dépendent en réalité de n via leur dépendance envers t ou f . On choisit $E_F = 0$ meV comme origine des énergies et on pose comme bornes de l'énergie $E_{min} = -5000$ meV ($i = -5000$) et $E_{max} = 5000$ meV ($i = 5000$). Il y a donc $p = 10000$ valeurs de E . L'équation ci-dessus peut s'écrire sous forme matricielle :

$$[f_i^n] = \mathcal{A}_n [f_i^{n+1}], \quad (\text{B.10})$$

avec

$$\mathcal{A}_n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & & & & & & & & & & & & & & & & & \dots & 0 \\ c_2 & a_2 & b_2 & 0 & \dots & & & & & & & & & & & & & & & & \dots & 0 \\ 0 & c_3 & a_3 & b_3 & 0 & \dots & & & & & & & & & & & & & & & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & & & & & & & & & & \vdots & \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & & & & & & & & & & & & \vdots & \\ 0 & \dots & 0 & e_i & 0 & \dots & \dots & 0 & c_i & a_i & b_i & 0 & \dots & \dots & 0 & d_i & 0 & \dots & 0 & \vdots & \\ \vdots & & & \uparrow & \ddots & \ddots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \ddots & \ddots & \ddots & & & \vdots & \\ & & & * & & & & & & & & & & & & & & & & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \\ 0 & \dots & & & & & & & & & & & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & & 0 & \\ 0 & \dots & & & & & & & & & & & & & \dots & 0 & c_{p-1} & a_{p-1} & b_{p-1} & & & \\ 0 & \dots & & & & & & & & & & & & & \dots & 0 & 0 & 1 & & & & \end{pmatrix}.$$

* colonne $i - 1200$.

** colonne $i + 1200$.

Dans l'expression ci-dessus, on a posé :

$$a_i = \begin{cases} 1 + \frac{2 dt \beta}{\sqrt{E_i} dE^2} + 2 \gamma dt & \text{si } i \in]-3800 ; 3800[, \\ 1 + \frac{2 dt \beta}{\sqrt{E_i} dE^2} + \gamma dt & \text{sinon ,} \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

$$b_i = -\frac{\alpha dt}{2\sqrt{E_i} dE} (1 - 2 f_i^n) - \frac{dt \beta}{\sqrt{E_i} dE^2} , \quad (\text{B.12})$$

$$c_i = \frac{\alpha dt}{2\sqrt{E_i} dE} (1 - 2 f_i^n) - \frac{dt \beta}{\sqrt{E_i} dE} , \quad (\text{B.13})$$

$$d_i = \begin{cases} -\gamma dt & \text{si } i < 3800 , \\ 0 & \text{sinon ,} \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

$$e_i = \begin{cases} -\gamma dt & \text{si } i > -3800 , \\ 0 & \text{sinon .} \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

Les conditions sont liées aux bornes de l'énergie et peuvent s'interpréter en considérant qu'il ne peut pas y avoir d'absorption de photons depuis des niveaux d'énergie inférieurs à E_{min} ou supérieurs à $E_{max} - \hbar\omega_{las}$.¹ Selon la méthode implicite, on obtient $\forall i, f_i^{n+1}$ à partir de f_i^n en inversant la matrice \mathcal{A}_n (logiciel MATLAB). On calcule ainsi $\forall(E, t), f(E, t + dt)$ en fonction de $f(E, t)$. La particularité de la méthode réside dans le fait que la matrice dépend de n et contient notamment une occurrence de la variable f_i^n . Néanmoins, le schéma converge comme le démontrent les résultats du chapitre 2.

1. Le deuxième point n'est pas gênant puisque $E_{max} - \hbar\omega_{las} > E_c$ donc aucun électron du métal ne peut se trouver dans cet intervalle d'énergie (il y a émission des électrons).

Annexe C

Protocoles de préparation des solutions

Préparation de la solution aqueuse de poly(alcool vinylique) (PVA)

Peser 0,60 g de PVA (*Sigma-Aldrich*, hydrolysé à 99% minimum, poids moléculaire 89,000–98,000 g mol⁻¹). Faire chauffer 30 mL d'eau Milli-Q à 85°C environ. Introduire petit à petit le PVA. Couvrir de papier aluminium. Maintenir à 85°C environ sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète du PVA (1 à 2 heures). Filtrer la solution obtenue (filtres à seringue, 5 µm). On obtient une solution de 2% en masse de PVA dans l'eau.

Préparation de la solution aqueuse de chitosane

Peser 0,50 g de chitosane (*Sigma-Aldrich*, poids moléculaire « medium »). Mélanger 50 mL d'eau Milli-Q et 0,5 mL d'acide acétique pur. Introduire le chitosane. Couvrir de *Parafilm*. Maintenir sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante. Filtrer la solution obtenue (filtres à seringue, 5 µm). On obtient une solution de 1% en masse de chitosane dans l'eau.

Préparation de la solution de dihydrorhodamine 123 (DHR) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO)

La DHR solide (1 mg) est conservée au préalable au congélateur. Une fois sortie, elle est dissoute dans 1 mL de DMSO (dissolution très rapide à température ambiante). On obtient une solution de 1 mg mL⁻¹ de DHR dans du DMSO. La solution est conservée au congélateur dans plusieurs récipients de 0,6 µL chacun enveloppés dans du papier d'aluminium. Pour chaque utilisation de la solution, celle-ci est sortie du congélateur quelques minutes avant et la manipulation se fait dans la pénombre.

Notations et abréviations par ordre d'apparition

Notation	Signification
Au	Or
d	Bandes de valence d de l'or
sp	Bande de conduction de l'or
E_F	Niveau (énergie) de Fermi de l'or
\mathbf{k}	Vecteur d'onde (électron)
Γ	Point central de la zone de Brillouin de l'or
L	Point L de la zone de Brillouin de l'or
E	Niveau d'énergie électronique dans l'or
\hbar	Constante de Planck réduite
m^*	Masse effective d'un électron de conduction de l'or
m	Masse réelle d'un électron de conduction de l'or
ρ	Densité d'états électroniques de l'or
dN	Nombre d'électrons par unité de volume et d'énergie
f	Fonction de distribution électronique (taux d'occupation)
T_e	Température électronique
k_B	Constante de Boltzmann
μ	Potentiel chimique
T_F	Température de Fermi
C_e	Capacité thermique électronique
n_c	Densité volumique d'électrons de conduction
γ	Coefficient de capacité thermique électronique
ρ_{tot}	Densité d'états électronique de l'or selon Lin <i>et al.</i> [44]
n_e	Densité volumique d'électrons
G	Constante de couplage électron-phonon
i	Unité imaginaire
ω	Pulsation
ε	Fonction diélectrique (relative) de l'or
ε_1	Fonction diélectrique (partie réelle)
ε_2	Fonction diélectrique (partie imaginaire)
χ	Susceptibilité diélectrique
D	Déplacement électrique

E	Champ électrique
ε_0	Permittivité du vide
P	Polarisation
\tilde{n}	Indice optique complexe
n	Indice de réfraction (réel)
κ	Coefficient d'extinction
ε^{ib}	Fonction diélectrique de l'or (partie interbande)
χ^D	Susceptibilité diélectrique de l'or (partie intrabande)
ε_1^{ib}	Fonction diélectrique interbande (partie réelle)
ε_2^{ib}	Fonction diélectrique interbande (partie imaginaire)
q	Vecteur d'onde (phonon)
E_{ph}	Quantum d'énergie de vibration
ω_{ph}	Pulsation (phonon)
c_s	Vitesse du son
q	Norme du vecteur d'onde (phonon)
a	Distance interatomique
q_D	Vecteur d'onde de Debye
ω_D	Pulsation de Debye
T_D	Température de Debye
T_l	Température du réseau métallique
C_l	Capacité thermique du réseau métallique
n	Densité volumique d'atomes
E_{ib}	Seuil d'énergie interbande
X	Point X de la zone de Brillouin de l'or
W	Point W de la zone de Brillouin de l'or
$m_{sp\perp}$	Masse effective positive des électrons dans la bande sp de l'or (direction LW)
$m_{sp\parallel}$	Masse effective positive des électrons dans la bande sp de l'or (direction $L\Gamma$)
$m_{d\perp}$	Masse effective positive des électrons dans la bande d de l'or (direction LW)
$m_{d\parallel}$	Masse effective positive des électrons dans la bande d de l'or (direction $L\Gamma$)
$\hbar\omega_0$	Energie de gap au point L de l'or entre les bandes d et sp
$\hbar\omega_f$	Energie de gap au point L de l'or entre la bande sp et le niveau de Fermi
J_{d-sp}	Densité d'états jointe (transitions $d-sp$)
E_{sup}	Borne supérieure de l'énergie pour le calcul de J_{d-sp}
D_{d-sp}	Distribution en énergie de la densité d'états jointe
F_{d-sp}	Facteur géométrique pour le calcul de D_{d-sp}
M^{d-sp}	Elément de matrice des transitions $d-sp$ autour du point L
P	Valeur principale de Cauchy
ε_c	Constante d'ajustement de la fonction diélectrique (relations de Kramers-Kronig)
e	Charge élémentaire positive
ω_p	Pulsation de plasmon de volume de l'or
Γ	Taux de diffusion
$e-e$	Indice des interactions électron-électron
$e-ph$	Indice des interactions électron-phonon
Γ_{e-e}	Taux de diffusion (contribution des collisions $e-e$)
Γ_{e-ph}	Taux de diffusion (contribution des collisions $e-ph$)

G_{ph}	Paramètre de couplage électron-phonon
R	Rayon d'une nanoparticule
ε_m	Fonction diélectrique du milieu environnant
λ	Longueur d'onde
\mathbf{E}_0	Champ électrique incident
t	Temps
ω_{RPS}	Pulsation de résonance de plasmon de surface
λ_{RPS}	Longueur d'onde de résonance de plasmon de surface
α	Polarisabilité dynamique
\mathbf{m}	Moment dipolaire
\mathbf{E}_{tot}	Champ électrique total dans une nanoparticule
E_{tot}	Norme du champ électrique total dans une nanoparticule
$\langle P_{vol} \rangle$	Puissance volumique absorbée moyenne
σ_{abs}	Section efficace d'absorption
V	Volume d'une nanoparticule
I_0	Intensité crête d'une onde électromagnétique
c	Vitesse de la lumière dans le vide
E_0	Norme du champ électrique incident
F	Facteur de champ local (d'exaltation)
r	Distance au centre d'une nanoparticule
ω_{RPS}^T	Pulsation de résonance de plasmon de surface transverse
ω_{RPS}^L	Pulsation de résonance de plasmon de surface longitudinale
λ_{RPS}^T	Longueur d'onde de résonance de plasmon de surface transverse
λ_{RPS}^L	Longueur d'onde de résonance de plasmon de surface longitudinale
Q_{ext}	Efficacité d'extinction
σ_{ext}^T	Section efficace d'extinction transverse
σ_{ext}^L	Section efficace d'extinction longitudinale
σ_{ext}	Section efficace d'extinction
ω_0	Pulsation de résonance d'un oscillateur mécanique
k	Raideur d'un ressort
z	Altitude
β	Coefficient d'absorption linéique
N	Nombre de nanobâtonnets par unité de volume
HAuCl_4	Acide chloraurique
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Acide ascorbique
Ag	Argent
H_2O	Eau
\varnothing	Diamètre d'un nanobâtonnet
σ_{diff}	Section efficace de diffusion
ω_{las}	Pulsation de la source laser
d	Distance interdipôle (méthode DDA)
N	Nombre de dipôles de la cible (méthode DDA)
a_{eff}	Rayon effectif
\tilde{n}_{JC}	Indice complexe de l'or selon Johnson & Christy [54]
\tilde{n}_P	Indice complexe de l'or selon Palik [55]

n_{eau}	Indice de réfraction de l'eau
n_{CTAB}	Indice de réfraction effectif (CTAB dans l'eau)
a_0	Distance interatomique
σ_{abs}^T	Section efficace d'absorption transverse
σ_{abs}^L	Section efficace d'absorption longitudinale
(Δ)	Axe de révolution d'un nanobâtonnet
D	Diamètre d'un nanobâtonnet
δ_{Au}	Epaisseur de peau de l'or
F_{max}	Maximum de facteur de champ local externe à un nanobâtonnet
F_c	Maximum de facteur de champ local interne à un nanobâtonnet
λ_{las}	Longueur d'onde de la source laser
(i, j, k)	Nombres d'éléments de discrétisation (méthode BEM)
$ph - ph$	Interaction phonon-phonon
\mathcal{E}_0	Fluence laser
\mathcal{E}_{abs}	Energie totale absorbée par une nanoparticule
T_l^0	Température initiale du réseau métallique
Δt	Durée d'impulsion laser
R_{eff}	Rayon effectif
κ_w	Conductivité thermique de l'eau
κ_{Au}	Conductivité thermique de l'or
C_w	Capacité thermique de l'eau
a_w	Diffusivité thermique de l'eau
a_{Au}	Diffusivité thermique de l'or
g	Conductivité thermique d'interface
(r, θ, ϕ)	Coordonnées sphériques
T	Température
(ρ, τ)	Variables d'espace et de temps sans dimension
λ_K	Longueur de Kapitza normalisée
T_{NP}	Température d'une nanoparticule (temps longs)
ξ	Paramètre de cumul des impulsions laser
f_{rep}	Fréquence de répétition de la source laser
T_m	Température de transition gel-liquide d'un liposome
T_{max}	Température maximale atteinte en un point
$T_{l,eq}^{cw}$	Température équivalente en régime continu
v_F	Vitesse de Fermi
P_{abs}	Puissance absorbée
E_c	Energie critique d'émission des électrons
C_{e-ph}	Coefficient de collisions $e-ph$ (équation de Boltzmann)
m_e	Masse d'un électron
C_{e-e}	Coefficient de collisions $e-e$ (équation de Boltzmann)
α_{e-e}	Paramètre ajustable de collisions $e-e$ (équation de Boltzmann)
τ_{e-e}	Durée entre les collisions $e-e$
τ_0	Durée de référence entre les collisions $e-e$
K	Paramètre de normalisation de l'opérateur absorption
df_{abs}	Coefficient de variation de f par absorption et émission stimulée de photons
k_a	Probabilité d'absorption de photons
k_{em}	Probabilité d'émission stimulée de photons

f_0	Fonction de distribution électronique initiale
J_0	Densité de courant thermionique
A	Constante de Richardson
J_1	Densité de courant de photoémission à un photon thermo-assistée
a_1	Coefficient de photoémission à un photon thermo-assistée de l'or
$F(x)$	Fonction de Fowler de x
$I(t)$	Intensité laser à l'instant t
Δ	Gap d'énergie d'un diélectrique
ϱ	Densité de plasma
γ	Paramètre de Keldysh
n_w	Indice de réfraction d'un diélectrique
ϱ_{crit}	Densité critique de plasma (claquage optique)
η_{diff}	Coefficient de pertes par diffusion (plasma)
E_{av}	Energie moyenne des électrons libres dans un plasma
τ	Temps moyen entre les collisions électron libre-molécule (plasma)
L	Longueur caractéristique de diffusion (plasma)
(a, b)	Demi-axes d'un ellipsoïde
η_{rec}	Coefficient de pertes par recombinaison (plasma)
$\tilde{\Delta}$	Potentiel effectif d'ionisation
η_{MPI}	Taux d'ionisation multiphotonique (plasma)
$[]$	Partie entière
A	Premier préfacteur du taux d'ionisation multiphotonique (plasma)
B	Second préfacteur du taux d'ionisation multiphotonique (plasma)
k	Exposant du taux d'ionisation multiphotonique (plasma)
$\phi(z)$	Expression comprise dans le préfacteur du taux d'ionisation multiphotonique
η_{casc}	Coefficient d'ionisation par cascade/impact (plasma)
ϱ_r	Densité de plasma retardée
k'	Nombre minimal de photons à absorber avant une ionisation par impact
E_{crit}	Energie cinétique minimale nécessaire pour une ionisation par impact
V_F	Volume focal (plasma)
M_{H_2O}	Masse d'une molécule d'eau
I_{casc}	Seuil d'intensité laser pour une ionisation en cascade
\mathcal{S}	Sphère à l'extrémité d'un nanobâtonnet (plasma)
$(R_{\mathcal{S}}, V_{\mathcal{S}})$	Rayon et volume de la sphère \mathcal{S}
$F_{\mathcal{S}}$	Facteur d'exaltation de champ moyen dans la sphère \mathcal{S}
η_{gold}	Taux d'émission d'électrons de l'or vers la partie aqueuse de la sphère \mathcal{S}
V_{\cap}	Volume de l'intersection entre la sphère \mathcal{S} et le nanobâtonnet
\mathcal{A}_{\cap}	Fraction de l'interface or-eau contenue dans \mathcal{S}
p	Rapport entre $F_{\mathcal{S}}$ et F_{max}
I_{th}	Seuil d'intensité laser nécessaire au claquage optique

λ_1	Longueur d'onde du faisceau laser proche infrarouge (expériences)
λ_2	Longueur d'onde du faisceau laser visible (expériences)
p, s	Polarisations dans le dispositif expérimental
I_{\parallel}	Intensité d'émission polarisée parallèlement à l'excitation
I_{\perp}	Intensité d'émission polarisée perpendiculairement à l'excitation
d	Épaisseur d'un film mince
T	Coefficient de transmittance d'un film mince
R	Coefficient de réflectance d'un film mince
α	Coefficient d'absorption d'un film mince
$\Delta\phi$	Déphasage
(A, B, C)	Coefficients entrant dans l'expression de la transmittance d'un film mince
K	Coefficient entrant dans l'expression de l'intensité de MPPL
θ	Angle de polarisation de l'excitation
θ_0	Angle de polarisation optimal de l'excitation
x	Rapport d'aspect d'un nanobâtonnet
ε_s	Fonction diélectrique du substrat
ε_{eff}	Fonction diélectrique effective
(η, T, γ)	Coefficients entrant dans l'expression de ε_{eff}
λ_{exc}	Longueur d'onde d'excitation
I_p	Intensité de l'émission dipolaire
I_u	Intensité de l'émission dépolarisée
I_{MPPL}	Intensité totale de photoluminescence
α	Paramètre de la relation entre intensités dipolaire et dépolarisée
τ_r	Retard entre deux impulsions laser (modulation de l'émission à deux impulsions)
I_{MPPL}	Intensité de photoluminescence à excitation n -photonique
p	Exposant de la relation entre intensités d'émission et d'excitation [48]
S_0	Etat fondamental d'un photosensibilisateur
S_1	Etat excité (singulet) d'un photosensibilisateur
T_1	Etat triplet d'un photosensibilisateur
1O_2	Oxygène singulet
$O_2^{\bullet-}$	Ion superoxyde
$\bullet OH$	Radical hydroxyle
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée
3O_2	Oxygène triplet
N	Echantillons azotés (sans oxygène)
O	Echantillons oxygénés
R_a	Rayon d'action de la production de dérivés réactifs de l'oxygène
τ	Durée de vie d'une espèce chimique
L	Rayon d'action d'une espèce chimique
D	Coefficient de diffusion d'une espèce chimique
e^-	Electron

Abréviation	Signification
LPQM	Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire
PPSM	Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
ENS	Ecole Normale Supérieure
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
PHENIX	Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux
PECSA	Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques
UMR	Unité mixte de recherche
AuNR	Nanobâtonnet d'or
RPS	Résonance de Plasmon de Surface
SERS	Diffusion Raman exaltée de surface
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
JDOS	Densité d'états jointe
EDJDOS	Distribution en énergie de la densité d'états jointe
DDA	Approximation des dipôles discrets
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
Nd : YAG	Laser grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme
r. t.	Température ambiante
AuNR-A	Nanobâtonnet d'or de type A ($67 \times 10 \text{ nm}^2$)
AuNR-B	Nanobâtonnet d'or de type B ($170 \times 25 \text{ nm}^2$)
BEM	Méthode des éléments frontières
FDTD	Méthode des différences finies dans le domaine temporel
GKDLDR <i>ou</i> MG	Méthode DDA standard
FLTRCD <i>ou</i> MF	Méthode DDA spécifique aux indices élevés
STAT	Méthode BEM quasistatique standard
EIG	Méthode BEM quasistatique sur un nombre fini de modes propres
CW	Caractère continu d'une source laser
TTM	Modèle à deux températures
ATH	Modèle athermal
MPI	Régime ou processus d'absorption multiphotonique
PEEM	Microscopie de photoémission d'électrons
MPPL	Photoluminescence à excitation multiphotonique
Yb : KGW	Tungstate de gadolinium et de potassium dopé aux ions Ytterbium
IR	Faisceau laser proche infrarouge, de longueur d'onde $\lambda_1 = 1030 \text{ nm}$
BBO	Bêta-borate de baryum $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
VIS	Faisceau laser visible, de longueur d'onde $\lambda_2 = 515 \text{ nm}$
N.A.	Ouverture numérique
CCD	Caméra à transfert de charges
TSCSPC	Comptage de photons uniques résolu en temps et en espace
FLIM	Microscopie de durée de vie de fluorescence
TAC	Convertisseur temps-amplitude
PVA	Poly(alcool vinylique)
AFM	Microscope à force atomique
3PL	Photoluminescence à excitation à 3 photons
2PL	Photoluminescence à excitation à 2 photons
TPEM	Modulation de l'émission à deux impulsions

ROS	Dérivés réactifs de l'oxygène
SOSG	<i>Singlet Oxygen Sensor Green</i>
HE	Dihydroéthidium
DHR	Dihydrorhodamine 123
Rh	Rhodamine 123
DMSO	Diméthylsulfoxyde
SHG	Génération de second harmonique
ABDA	Acide 9,10-anthracènediyl diméthylène dimalonique

Bibliographie

- [1] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed. The golden age : gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (7) : 2740–2779, 2012.
- [2] X. Huang, S. Neretina, and M. A. El-Sayed. Gold nanorods : from synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Adv. Mat.*, **21** (48) : 4880–4910, 2009.
- [3] X. Wang. *Photo-induced ultrafast optical and thermal responses of gold nanoparticles*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2013.
- [4] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A.-L. Baudrion, P.-M. Adam, and R. Bachelot. Selective excitation of plasmon resonances of single Au triangles by polarization-dependent light excitation. *J. Phys. Chem. C*, **116** (27) : 14591–14598, 2012.
- [5] S. W. Prescott and P. Mulvaney. Gold nanorod extinction spectra. *J. Appl. Phys.*, **99** (12) : 123504, 2006.
- [6] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, **330** (3) : 377–445, 1908.
- [7] S. Link and M. A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B*, **103** (40) : 8410–8426, 1999.
- [8] W. Abidi, P. R. Selvakannan, Y. Guillet, I. Lampre, P. Beaunier, B. Pansu, B. Palpant, and H. Remita. One-pot radiolytic synthesis of gold nanorods and their optical properties. *J. Phys. Chem. C*, **114** (35) : 14794–14803, 2010.
- [9] R. Gans. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Ann. Phys.*, **342** (5) : 881–900, 1912.
- [10] B. Palpant. Photothermal properties of gold nanoparticles. In C. Louis and O. Pluchery, editors, *Gold nanoparticles for Physics, Biology and Chemistry*, chapter 4, pages 75–102. Imperial College Press, London, 2012.
- [11] G. Baffou and H. Rigneault. Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **84** (3) : 035415, 2011.
- [12] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, **46** : 13592–13595, 1992.
- [13] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, **50** : 15337–15348, 1994.
- [14] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti : Al₂O₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1) : 125–133, 1986.

- [15] U. Keller. Recent developments in compact ultrafast lasers. *Nature*, **424** (6950) : 831–838, 2003.
- [16] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2–4 nm. *Phys. Rev. B*, **57** : 1963–1970, 1998.
- [17] M. Faraday. The Bakerian lecture : experimental relations of gold (and other metals) to light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **147** : 145–181, 1857.
- [18] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv. Mater.*, **13** (18) : 1389, 2001.
- [19] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Imaging of surface plasmon and ultrafast dynamics in gold nanorods by near-field microscopy. *J. Phys. Chem. B*, **108** (42) : 16344–16347, 2004.
- [20] K. Imura, T. Nagahara, , and H. Okamoto. Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes. *J. Phys. Chem. B*, **109** (27) : 13214–13220, 2005.
- [21] Y. Fang, W.-S. Chang, B. Willingham, P. Swanglap, S. Dominguez-Medina, and S. Link. Plasmon emission quantum yield of single gold nanorods as a function of aspect ratio. *ACS Nano*, **6** (8) : 7177–7184, 2012.
- [22] J. Olesiak-Banska, M. Gordel, R. Kolkowski, K. Matczyszyn, and M. Samoc. Third-order nonlinear optical properties of colloidal gold nanorods. *J. Phys. Chem. C*, **116** (25) : 13731–13737, 2012.
- [23] G. V. Hartland, M. Hu, O. Wilson, P. Mulvaney, and J. E. Sader. Coherent excitation of vibrational modes in gold nanorods. *J. Phys. Chem. B*, **106** (4) : 743–747, 2002.
- [24] C. Louis and O. Pluchery. *Gold nanoparticles for Physics, Biology and Chemistry*. Imperial College Press, 2012.
- [25] X. Wang, R. Morea, J. Gonzalo, and B. Palpant. Coupling localized plasmonic and photonic modes tailors and boosts ultrafast light modulation by gold nanoparticles. *Nano Lett.*, **15** (4) : 2633–2639, 2015.
- [26] S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. V. Brown, J. Cheng, J. B. Lassiter, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas. Hot electrons do the impossible : plasmon-induced dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett.*, **13** (1) : 240–247, 2013.
- [27] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature*, **459** (7245) : 410–413, 2009.
- [28] A. M. Smith, M. C. Mancini, and S. Nie. Bioimaging : second window for in vivo imaging. *Nat. Nanotechnol.*, **4** (11) : 710–711, 2009.
- [29] A. M. Alkilany and C. J. Murphy. Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles : what we have learned so far? *J. Nanopart. Res.*, **12** (7) : 2313–2333, 2010.
- [30] P. Zijlstra, P. M. Paulo, and M. Orrit. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod. *Nat. Nanotechnol.*, **7** (6) : 379–382, 2012.
- [31] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, and M. A. El-Sayed. Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface Raman spectra : a potential cancer diagnostic marker. *Nano Lett.*, **7** (6) : 1591–1597, 2007.

- [32] H. Ding, K.-T. Yong, I. Roy, H. E. Pudavar, W. C. Law, E. J. Bergey, and P. N. Prasad. Gold nanorods coated with multilayer polyelectrolyte as contrast agents for multimodal imaging. *J. Phys. Chem. C*, **111** (34) : 12552–12557, 2007.
- [33] H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, W. He, P. S. Low, A. Wei, and J.-X. Cheng. In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102** (44) : 15752–15756, 2005.
- [34] N. J. Durr, T. Larson, D. K. Smith, B. A. Korgel, K. Sokolov, and A. Ben-Yakar. Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano Lett.*, **7** (4) : 941–945, 2007.
- [35] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, and M. A. El-Sayed. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (6) : 2115–2120, 2006.
- [36] R. Vankayala, Y.-K. Huang, P. Kalluru, C.-S. Chiang, and K. C. Hwang. First demonstration of gold nanorods-mediated photodynamic therapeutic destruction of tumors via near infrared light activation. *Small*, **10** (8) : 1612–1622, 2014.
- [37] E. Boulais, R. Lachaine, and M. Meunier. Plasma-mediated nanocavitation and photothermal effects in ultrafast laser irradiation of gold nanorods in water. *J. Phys. Chem. C*, **117** (18) : 9386–9396, 2013.
- [38] E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatef, and M. Meunier. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery : fundamentals and applications. *J. Phot. Phot. C : Photochem. Rev.*, **17** : 26–49, 2013.
- [39] A. M. Alkilany, L. B. Thompson, S. P. Boulos, P. N. Sisco, and C. J. Murphy. Gold nanorods : their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **64** (2) : 190–199, 2012.
- [40] Z. Zhang, J. Wang, X. Nie, T. Wen, Y. Ji, X. Wu, Y. Zhao, and C. Chen. Near infrared laser-induced targeted cancer therapy using thermoresponsive polymer encapsulated gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (20) : 7317–7326, 2014.
- [41] L. Gao, R. Liu, F. Gao, Y. Wang, X. Jiang, and X. Gao. Plasmon-mediated generation of reactive oxygen species from near-infrared light excited gold nanocages for photodynamic therapy in vitro. *ACS Nano*, **8** (7) : 7260–7271, 2014.
- [42] S. Wang, W. Xi, F. Cai, X. Zhao, Z. Xu, J. Qian, and S. He. Three-photon luminescence of gold nanorods and its applications for high contrast tissue and deep in vivo brain imaging. *Theranostics*, **5** (3) : 251–266, 2015.
- [43] P. Grua, J. P. Morreeuw, H. Bercegol, G. Jonusauskas, and F. Vallée. Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses. *Phys. Rev. B*, **68** : 035424, 2003.
- [44] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Phys. Rev. B*, **77** : 075133, 2008.
- [45] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P.-M. Adam, and P. Royer. Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy. *Nano Lett.*, **8** (3) : 935–940, 2008.
- [46] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, and M. Finazzi. Dependence of the two-photon

- photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration. *Phys. Rev. B*, **80** : 045411, 2009.
- [47] M. Yorulmaz, S. Khatua, P. Zijlstra, A. Gaiduk, and M. Orrit. Luminescence quantum yield of single gold nanorods. *Nano Lett.*, **12** (8) : 4385–4391, 2012.
- [48] T. Haug, P. Klemm, S. Bange, and J. M. Lupton. Hot-electron intraband luminescence from single hot spots in noble-metal nanoparticle films. *Phys. Rev. Lett.*, **115** (6) : 067403, 2015.
- [49] R. Lachaine, E. Boulais, and M. Meunier. From thermo- to plasma-mediated ultrafast laser-induced plasmonic nanobubbles. *ACS Photonics*, **1** (4) : 331–336, 2014.
- [50] L. Minai, A. Zeidan, D. Yeheskely-Hayon, S. Yudovich, I. Kviatkovsky, and D. Yelin. Experimental proof for the role of nonlinear photoionization in plasmonic phototherapy. *Nano Lett.*, 2016.
- [51] T. Labouret, J.-F. Audibert, R. B. Pansu, and B. Palpant. Plasmon-assisted production of reactive oxygen species by single gold nanorods. *Small*, **11** (35) : 4475–4479, 2015.
- [52] N. E. Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Phys. Rev. B*, **4** : 3321–3344, 1971.
- [53] D. E. Aspnes, E. Kinsbron, and D. D. Bacon. Optical properties of Au : sample effects. *Phys. Rev. B*, **21** : 3290–3299, 1980.
- [54] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, **6** : 4370–4379, 1972.
- [55] E. D. Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, 1985.
- [56] R. Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : theory. *Phys. Rev. B*, **10** : 474–483, 1974.
- [57] P. Winsemius, M. Guerrisi, and R. Rosei. Splitting of the interband absorption edge in Au : temperature dependence. *Phys. Rev. B*, **12** : 4570–4572, 1975.
- [58] Y. Guillet. *Dynamics of the ultrafast nonlinear optical response of gold nanoparticles assemblies*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2007.
- [59] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [60] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, and M. C. Downer. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission. *Phys. Rev. B*, **50** : 8016–8019, 1994.
- [61] D. M. Riffe, R. M. More, X. Y. Wang, M. C. Downer, D. L. Fisher, T. Tajima, and J. L. Erskine. Femtosecond thermionic emission from metals in the space-charge-limited regime. *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (8) : 1424–1435, 1993.
- [62] J. M. Ziman. *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Clarendon Press, Oxford, 1960.
- [63] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th edition*. CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [64] T. Stoll, P. Maioli, A. Crut, N. Del Fatti, and F. Vallée. Advances in femto-nano-optics : ultrafast nonlinearity of metal nanoparticles. *Eur. Phys. J. B*, **87** (11) : 1–19, 2014.
- [65] F. Castro and B. Nabet. Numerical computation of the complex dielectric permittivity using Hilbert transform and FFT techniques. *J Franklin Inst*, **336** (1) : 53–64, 1999.

- [66] R. N. Gurzhi. Mutual electron correlations in metal optics. *Sov. Phys. – JETP*, **35** : 673–675, 1959.
- [67] C.-Y. Tsai, C.-Y. Tsai, C.-H. Chen, T.-L. Sung, T.-Y. Wu, and F.-P. Shih. Theoretical model for intravalley and intervalley free-carrier absorption in semiconductor lasers : beyond the classical Drude model. *IEEE J. Quant. Electron.*, **34** (3) : 552–559, 1998.
- [68] B. Palpant, S. Grésillon, and O. Pluchery. Plasmonique, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [69] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2–4 nm. *Phys. Rev. B*, **57** (3) : 1963, 1998.
- [70] U. Kreibig and C. V. Fragstein. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Z. Phys.*, **224** : 307–323, 1969.
- [71] A. Liebsch. Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance : silver versus simple metals. *Phys. Rev. B*, **48** : 11317–11328, 1993.
- [72] P. Agostinis, K. Berg, K. A. Cengel, T. H. Foster, A. W. Girotti, S. O. Gollnick, S. M. Hahn, M. R. Hamblin, A. Juzeniene, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, P. Mroz, D. Nowis, J. Piette, B. C. Wilson, and J. Golab. Photodynamic therapy of cancer : an update. *CA Cancer J. Clin.*, **61** (4) : 250–281, 2011.
- [73] Q. Peng, A. Juzeniene, J. Chen, L. O. Svaasand, T. Warloe, K.-E. Giercksky, and J. Moan. Lasers in medicine. *Rep. Prog. Phys.*, **71** (5) : 056701, 2008.
- [74] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *Astrophys. J.*, **186** : 705–714, 1973.
- [75] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, **11** (4) : 1491–1499, 1994.
- [76] U. Hohenester and A. Trügler. MNPBEM – a Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Comput. Phys. Commun.*, **183** (2) : 370–381, 2012.
- [77] J.-W. Liaw. Simulation of surface plasmon resonance of metallic nanoparticles by the boundary-element method. *J. Opt. Soc. Am. A*, **23** (1) : 108–116, 2006.
- [78] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and D. W. Mackowski. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles : a review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **55** (5) : 535–575, 1996.
- [79] K. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas. Propag.*, **14** (3) : 302–307, 1966.
- [80] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests. *J. Opt. Soc. Am. A*, **25** (11) : 2693–2703, 2008.
- [81] P. J. Flatau and B. T. Draine. Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Opt. Express*, **20** (2) : 1247–1252, 2012.
- [82] F. J. García de Abajo and A. Howie. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B*, **65** : 115418, 2002.
- [83] P. C. Waterman. Matrix formulation of electromagnetic scattering. *Proc. IEEE*, **53** (8) : 805–812, 1965.
- [84] L. Zhao, K. L. Kelly, and G. C. Schatz. The extinction spectra of silver nanoparticle arrays : influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *J. Phys. Chem. B*, **107** (30) : 7343–7350, 2003.

- [85] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, and S. B. Cronin. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination. *Nano Lett.*, **11** (3) : 1111–1116, 2011.
- [86] B. T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys. J.*, **333** : 848–872, 1988.
- [87] B. T. Draine and P. J. Flatau. User guide to the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.3.
- [88] A. Brioude, X. C. Jiang, and M. P. Pileni. Optical properties of gold nanorods : DDA simulations supported by experiments. *J. Phys. Chem. B*, **109** (27) : 13138–13142, 2005.
- [89] A. Grubisic, V. Schweikhard, T. A. Baker, and D. J. Nesbitt. Coherent multiphoton photoelectron emission from single Au nanorods : the critical role of plasmonic electric near-field enhancement. *ACS Nano*, **7** (1) : 87–99, 2013.
- [90] S. C. Hayden, L. A. Austin, R. D. Near, R. Ozturk, and M. A. El-Sayed. Plasmonic enhancement of photodynamic cancer therapy. *J. Phot. Phot. A : Chem.*, **269** : 34–41, 2013.
- [91] MNPBEM, a Matlab toolbox. <http://physik.uni-graz.at/uxh/mnpbem/mnpbem.html>. version 13.
- [92] S. Link, C. Burda, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed. Electron dynamics in gold and gold–silver alloy nanoparticles : the influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron–phonon relaxation. *J. Chem. Phys.*, **111** (3) : 1255–1264, 1999.
- [93] H. Petrova, J. Perez Juste, I. Pastoriza-Santos, G. V. Hartland, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney. On the temperature stability of gold nanorods : comparison between thermal and ultrafast laser-induced heating. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** : 814–821, 2006.
- [94] N. Tuleushova, N. Djellali, N. Varkentina, H. Remita, and B. Palpant. *Unpublished*.
- [95] A. J. Schmidt, J. D. Alper, M. Chiesa, G. Chen, S. K. Das, and K. Hamad-Schifferli. Probing the gold nanorod–ligand–solvent interface by plasmonic absorption and thermal decay. *J. Phys. Chem. C*, **112** (35) : 13320–13323, 2008.
- [96] M. Rashidi-Huyeh, S. Volz, and B. Palpant. Non-Fourier heat transport in metal–dielectric core–shell nanoparticles under ultrafast laser pulse excitation. *Phys. Rev. B*, **78** (12) : 125408, 2008.
- [97] L. Hirsch, R. Stafford, J. Bankson, S. Sershen, B. Rivera, R. Price, J. Hazle, N. J. Halas, and J. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100** (23) : 13549–13554, 2003.
- [98] L. Minai, D. Yeheskely-Hayon, and D. Yelin. High levels of reactive oxygen species in gold nanoparticle-targeted cancer cells following femtosecond pulse irradiation. *Sci. Rep.*, **3** : 2146, 2013.
- [99] G. Wu, A. Mikhailovsky, H. A. Khant, C. Fu, W. Chiu, and J. A. Zasadzinski. Remotely triggered liposome release by near-infrared light absorption via hollow gold nanoshells. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (26) : 8175–8177, 2008.
- [100] L. J. Anderson, E. Hansen, E. Y. Lukianova-Hleb, J. H. Hafner, and D. O. Lapotko. Optically guided controlled release from liposomes with tunable plasmonic nanobubbles. *J. Control. Release*, **144** (2) : 151–158, 2010.
- [101] A. Seth, G. Béalle, E. Santanach-Carreras, A. Abou-Hassan, and C. Ménager. Design of vesicles using capillary microfluidic devices : from magnetic to multifunctional vesicles. *Adv. Mater.*, **24** (26) : 3544–3548, 2012.

- [102] H. Ma, P. M. Bendix, and L. B. Oddershede. Large-scale orientation dependent heating from a single irradiated gold nanorod. *Nano Lett.*, **12** (8) : 3954–3960, 2012.
- [103] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen. Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films. *Phys. Rev. Lett.*, **59** : 1962–1965, 1987.
- [104] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pel-larin, and M. Broyer. Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **85** : 2200–2203, 2000.
- [105] Y. Guillet, M. Rashidi-Huyeh, and B. Palpant. Influence of laser pulse characteristics on the hot electron contribution to the third-order nonlinear optical response of gold nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **79** : 045410, 2009.
- [106] C.-K. Sun, F. Vallee, L. Acioli, E. Ippen, and J. Fujimoto. Femtosecond investigation of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, **48** (16) : 12365, 1993.
- [107] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials. *Phys. Rev. B*, **69** : 054102, 2004.
- [108] L. A. Dubridge. Theory of the energy distribution of photoelectrons. *Phys. Rev.*, **43** : 727–741, 1933.
- [109] J. H. Bechtel, W. Lee Smith, and N. Bloembergen. Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, **15** : 4557–4563, 1977.
- [110] J. P. Girardeau-Montaut, C. Girardeau-Montaut, S. D. Moustazis, and C. Fotakis. High current density produced by femtosecond nonlinear single-photon photoelectric emission from gold. *Appl. Phys. Lett.*, **62** (4), 1993.
- [111] L. Wu and L. Ang. Nonequilibrium model of ultrafast laser-induced electron photofield emission from a DC-biased metallic surface. *Phys. Rev. B*, **78** (22) : 224112, 2008.
- [112] L. Van Hove. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Phys. Rev.*, **89** (6) : 1189, 1953.
- [113] X. Wang, Y. Guillet, P. R. Selvakannan, H. Remita, and B. Palpant. Broadband spectral signature of the ultrafast transient optical response of gold nanorods. *J. Phys. Chem. C*, **119** (13) : 7416–7427, 2015.
- [114] P. D. Maker, R. W. Terhune, and C. M. Savage. Optical third harmonic generation. *3rd Int. Conf. Quant. Elect.*, **2** : 1559–1572, 1963.
- [115] N. Bloembergen. Laser-induced electric breakdown in solids. *IEEE J. Quant. Elect.*, **10** (3) : 375–386, 1974.
- [116] C. A. Sacchi. Laser-induced electric breakdown in water. *J. Opt. Soc. Am. B*, **8** (2) : 337–345, 1991.
- [117] A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues. *Appl. Phys. B*, **81** (8) : 1015–1047, 2005.
- [118] P. Kennedy. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory. *IEEE J. Quant. Electron.*, **31** (12) : 2241–2249, 1995.
- [119] N. Varkentina. *Interaction laser femtoseconde-diélectrique à intensité modérée : analyse du dépôt d'énergie et application à l'ablation de la silice fondue et de la cornée*. PhD thesis, Aix-Marseille Université, 2012.

- [120] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. *Meas. Sci. Tech.*, **12** (11) : 1784, 2001.
- [121] J. Noack and A. Vogel. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales : calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density. *IEEE J. Quant. Elec.*, **35** (8) : 1156–1167, 1999.
- [122] G. Bisker and D. Yelin. Noble-metal nanoparticles and short pulses for nanomanipulations : theoretical analysis. *J. Opt. Soc. Am. B*, **29** (6) : 1383–1393, 2012.
- [123] B. Rethfeld, O. Brenk, N. Medvedev, H. Kruttsch, and D. H. H. Hoffmann. Interaction of dielectrics with femtosecond laser pulses : application of kinetic approach and multiple rate equation. *Appl. Phys. A*, **101** (1) : 19–25, 2010.
- [124] J. R. Peñano, P. Sprangle, B. Hafizi, W. Manheimer, and A. Zigler. Transmission of intense femtosecond laser pulses into dielectrics. *Phys. Rev. E*, **72** : 036412, 2005.
- [125] A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Phys. Rev. Lett.*, **22** : 185–187, 1969.
- [126] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen. Surface-enhanced second-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, **46** : 145–148, 1981.
- [127] G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Phys. Rev. B*, **33** : 7923–7936, 1986.
- [128] J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, and D. F. Kelley. Photoluminescence from nanosize gold clusters. *J. Chem. Phys.*, **108** (21) : 9137–9143, 1998.
- [129] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed. The ‘lightning’ gold nanorods : fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chem. Phys. Lett.*, **317** (6) : 517–523, 2000.
- [130] K. Imura, T. Nagahara, , and H. Okamoto. Plasmon mode imaging of single gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (40) : 12730–12731, 2004.
- [131] Y. Zhang, J. Yu, D. J. S. Birch, and Y. Chen. Gold nanorods for fluorescence lifetime imaging in biology. *J. Biomed. Opt.*, **15** (2) : 020504–020504–3, 2010.
- [132] J.-A. Spitz, R. Yasukuni, N. Sandeau, M. Takano, J.-J. Vachon, R. Méallet-Renault, and R. Pansu. Scanning-less wide-field single-photon counting device for fluorescence intensity, lifetime and time-resolved anisotropy imaging microscopy. *J. Microsc.*, **229** (1) : 104–114, 2008.
- [133] Y. Liao, V. Génot, J.-F. Audibert, and R. B. Pansu. In situ kinetics study of the formation of organic nanoparticles by fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM) along a microfluidic device. *Microfluid. Nanofluidics*, **20** (4) : 1–11, 2016.
- [134] J. Su, T. Fukaminato, J.-P. Placial, T. Onodera, R. Suzuki, H. Oikawa, A. Brosseau, F. Brisset, R. Pansu, K. Nakatani, and R. Métivier. Giant amplification of photoswitching by a few photons in fluorescent photochromic organic nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **128** (11) : 3726–3730, 2016.
- [135] B. Valeur. *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [136] S. Jiang, S. Liu, and W. Feng. PVA hydrogel properties for biomedical application. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **4** (7) : 1228–1233, 2011.
- [137] J. Berger, M. Reist, J. Mayer, O. Felt, N. Peppas, and R. Gurny. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **57** (1) : 19–34, 2004. Chitosan.

- [138] D. Ritter and K. Weiser. Suppression of interference fringes in absorption measurements on thin films. *Opt. Commun.*, **57** (5) : 336–338, 1986.
- [139] J. M. Gohil, A. Bhattacharya, and P. Ray. Studies on the crosslinking of poly (vinyl alcohol). *J. Polym. Res.*, **13** (2) : 161–169, 2006.
- [140] S. El-Zaiat, H. El-Ghandoor, and F. Sharaf. Interferometric investigation of the effects, on the refractive index of PVA, of doping with lead acetate and gamma irradiation. *Opt. Laser Technol.*, **29** (3) : 117–119, 1997.
- [141] Y. W. Fen, W. M. M. Yunus, M. M. Moxsin, Z. A. Talib, and N. A. Yusof. Optical properties of crosslinked chitosan thin film with glutaraldehyde using surface plasmon resonance technique. *Am. J. Eng. Appl. Sci.*, **4** (1) : 61–65, 2011.
- [142] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht. Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, **95** : 267405, 2005.
- [143] M. Eichelbaum, B. E. Schmidt, H. Ibrahim, and K. Rademann. Three-photon-induced luminescence of gold nanoparticles embedded in and located on the surface of glassy nanolayers. *Nanotechnology*, **18** (35) : 355702, 2007.
- [144] R. A. Farrer, F. L. Butterfield, V. W. Chen, and J. T. Fourkas. Highly efficient multiphoton-absorption-induced luminescence from gold nanoparticles. *Nano Lett.*, **5** (6) : 1139–1142, 2005.
- [145] Y. Wang, Q. Li, W. Rao, and L. Wu. Correlation between the physical orientation of gold nanoparticles and their emitting dipoles by combining AFM with fluorescence microscope. *Opt. Commun.*, **350** : 56–62, 2015.
- [146] K. C. Vernon, A. M. Funston, C. Novo, D. E. Gomez, P. Mulvaney, and T. J. Davis. Influence of particle-substrate interaction on localized plasmon resonances. *Nano Lett.*, **10** (6) : 2080–2086, 2010.
- [147] T. Zhao, X. Shen, L. Li, Z. Guan, N. Gao, P. Yuan, S. Q. Yao, Q.-H. Xu, and G. Q. Xu. Gold nanorods as dual photo-sensitizing and imaging agents for two-photon photodynamic therapy. *Nanoscale*, **4** : 7712–7719, 2012.
- [148] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nat. Mater.*, **12** (5) : 426–432, 2015.
- [149] P. Biagioni, D. Brida, J.-S. Huang, J. Kern, L. Duò, B. Hecht, M. Finazzi, and G. Cerullo. Dynamics of four-photon photoluminescence in gold nanoantennas. *Nano Lett.*, **12** (6) : 2941–2947, 2012.
- [150] X.-F. Jiang, Y. Pan, C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, T. Venkatesan, and Q.-H. Xu. Excitation nature of two-photon photoluminescence of gold nanorods and coupled gold nanoparticles studied by two-pulse emission modulation spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4** (10) : 1634–1638, 2013.
- [151] M. Loumagne, J. R. Navarro, S. Parola, M. H. Werts, and A. Débarre. The intrinsic luminescence of individual plasmonic nanostructures in aqueous suspension by photon time-of-flight spectroscopy. *Nanoscale*, **7** (19) : 9013–9024, 2015.
- [152] B. Cox. Introduction to Biomedical Optics, University College London, 2015.
- [153] M. Gardès-Albert, D. Bonnefont-Rousselot, Z. Abedinzadeh, and D. Jore. Reactive oxygen species. How oxygen may become toxic? *Actual. Chim.*, pages 91–96, 2003.

- [154] P. Vaupel and L. Harrison. Tumor hypoxia : causative factors, compensatory mechanisms, and cellular response. *Oncologist*, **9** (suppl 5) : 4–9, 2004.
- [155] H. Von Tappeiner and A. Jodlbauer. On the effect of photodynamic (fluorescent) substances on protozoa and enzymes. *Arch. Klin. Med.*, **80** : 427–87, 1904.
- [156] R. L. Lipson and E. J. Baldes. The photodynamic properties of a particular hematoporphyrin derivative. *Arch. Dermatol.*, **82** (4) : 508–516, 1960.
- [157] T. J. Dougherty, C. J. Gomer, B. W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, and Q. Peng. Photodynamic therapy. *J. Natl. Cancer Inst.*, **90** (12) : 889–905, 1998.
- [158] H. A. Collins, M. Khurana, E. H. Moriyama, A. Mariampillai, E. Dahlstedt, M. Balaz, M. K. Kuimova, M. Drobizhev, V. X. Yang, D. Phillips, et al. Blood-vessel closure using photosensitizers engineered for two-photon excitation. *Nature Photon.*, **2** (7) : 420–424, 2008.
- [159] J. R. Starkey, A. K. Rebane, M. A. Drobizhev, F. Meng, A. Gong, A. Elliott, K. McInnerney, and C. W. Spangler. New two-photon activated photodynamic therapy sensitizers induce xenograft tumor regressions after near-IR laser treatment through the body of the host mouse. *Clin. Cancer Res.*, **14** (20) : 6564–6573, 2008.
- [160] J. Lin, S. Wang, P. Huang, Z. Wang, S. Chen, G. Niu, W. Li, J. He, D. Cui, G. Lu, X. Chen, and Z. Nie. Photosensitizer-loaded gold vesicles with strong plasmonic coupling effect for imaging-guided photothermal/photodynamic therapy. *ACS Nano*, **7** (6) : 5320–5329, 2013.
- [161] M. K. Khaing Oo, Y. Yang, Y. Hu, M. Gomez, H. Du, and H. Wang. Gold nanoparticle-enhanced and size-dependent generation of reactive oxygen species from protoporphyrin IX. *ACS Nano*, **6** (3) : 1939–1947, 2012.
- [162] R. Vankayala, A. Sagadevan, P. Vijayaraghavan, C.-L. Kuo, and K. C. Hwang. Metal nanoparticles sensitize the formation of singlet oxygen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (45) : 10640–10644, 2011.
- [163] T. Wen, H. Zhang, Y. Chong, W. G. Wamer, J.-J. Yin, and X. Wu. Probing hydroxyl radical generation from H_2O_2 upon plasmon excitation of gold nanorods using electron spin resonance : molecular oxygen-mediated activation. *Nano Res.*, **9** (6) : 1663–1673, 2016.
- [164] R. Vankayala, Y.-K. Huang, P. Kalluru, C.-S. Chiang, and K. C. Hwang. First demonstration of gold nanorods-mediated photodynamic therapeutic destruction of tumors via near infrared light activation. *Small*, **10** (8) : 1612–1622, 2014.
- [165] A. Gomes, E. Fernandes, and J. L. Lima. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **65** (2) : 45–80, 2005.
- [166] J. P. Crow. Dichlorodihydrofluorescein and dihydrorhodamine 123 are sensitive indicators of peroxynitrite in vitro : implications for intracellular measurement of reactive nitrogen and oxygen species. *Nitric Oxide*, **1** (2) : 145–157, 1997.
- [167] J. A. Royall and H. Ischiropoulos. Evaluation of 2',7'-dichlorofluorescein and dihydrorhodamine 123 as fluorescent probes for intracellular H_2O_2 in cultured endothelial cells. *Arch. Biochem. Biophys.*, **302** (2) : 348–355, 1993.
- [168] M. Wrona, K. Patel, and P. Wardman. Reactivity of 2',7'-dichlorodihydrofluorescein and dihydrorhodamine 123 and their oxidized forms toward carbonate, nitrogen dioxide, and hydroxyl radicals. *Free Radi. Biol. Med.*, **38** (2) : 262–270, 2005.
- [169] D. Costa, E. Fernandes, J. L. Santos, D. C. Pinto, A. M. Silva, and J. L. Lima. New noncellular fluorescence microplate screening assay for scavenging activity against singlet oxygen. *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (6) : 2071–2081, 2007.

- [170] K. Schiller and F. W. Müller. Singlet oxygen lifetime in polymer films. *Polym. Int.*, **25** (1) : 19–22, 1991.
- [171] S. A. M. van Stroe-Biezen, F. M. Everaerts, L. J. J. Janssen, and R. A. Tacke. Diffusion coefficients of oxygen, hydrogen peroxide and glucose in a hydrogel. *Anal. Chim. Acta*, **273** (1) : 553–560, 1993.
- [172] H. Yamaguchi, Y. Uchihori, N. Yasuda, M. Takada, and H. Kitamura. Estimation of yields of OH radicals in water irradiated by ionizing radiation. *J. Radiat. Res.*, **46** (3) : 333–341, 2005.
- [173] M. Saran and W. Bors. Signalling by $O_2^- \bullet$ and $NO \bullet$: how far can either radical, or any specific reaction product, transmit a message under in vivo conditions? *Chem. Biol. Interact.*, **90** (1) : 35–45, 1994.
- [174] D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky, and V. I. Rupasov. Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation. *Chem. Phys.*, **77** (1) : 131–143, 1983.
- [175] B. C. Garrett, D. A. Dixon, D. M. Camaioni, D. M. Chipman, M. A. Johnson, C. D. Jonah, G. A. Kimmel, J. H. Miller, T. N. Rescigno, P. J. Rossky, et al. Role of water in electron-initiated processes and radical chemistry : Issues and scientific advances. *Chem. Rev.*, **105** (1) : 355–390, 2005.
- [176] A. N. Romanov, Y. N. Rufov, and V. N. Korchak. Thermal generation of singlet oxygen ($^1\Delta_g O_2$) on ZSM-5 zeolite. *Mendeleev Commun.*, **10** (3) : 116–117, 2000.
- [177] A. Y. Satoh, J. E. Trosko, and S. J. Masten. Methylene blue dye test for rapid qualitative detection of hydroxyl radicals formed in a fenton’s reaction aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (8) : 2881–2887, 2007.
- [178] J. C. Alfano, P. K. Walhout, Y. Kimura, and P. F. Barbara. Ultrafast transient absorption spectroscopy of the aqueous solvated electron. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 1993.
- [179] R. Yen, J. Liu, and N. Bloembergen. Thermally assisted multiphoton photoelectric emission from tungsten. *Opt. Commun.*, **35** (2) : 277–282, 1980.

Titre : Irradiation laser ultrabrève de nanobâtonnets d'or individuels en milieu aqueux : photo-génération de phénomènes d'intérêt biomédical

Mots clés : impulsion, laser, nanoparticules, or, plasmon, biomédical

Résumé : Les nanoparticules d'or présentent des propriétés optiques particulières grâce au phénomène de résonance de plasmon de surface. L'irradiation laser d'une nanoparticule au voisinage de sa fréquence de résonance induit deux effets notables : une forte absorption de l'énergie lumineuse et une amplification du champ électromagnétique dans son environnement proche. Grâce à ces deux caractéristiques et à la bonne biocompatibilité de l'or, ces nano-objets peuvent être utilisés pour bon nombre d'applications biomédicales déclenchées par la lumière. Dans ce domaine, les nanobâtonnets d'or (AuNR) sont particulièrement prometteurs. En effet, il est possible d'accorder leur fréquence de résonance via leur rapport d'aspect, par exemple pour la placer dans la fenêtre de transparence relative des tissus biologiques (650–1350 nm). Cette résonance

présente alors un facteur de qualité élevé. L'irradiation d'AuNR produit ainsi de multiples effets biologiques complexes, surtout avec des impulsions ultrabrèves intenses. Néanmoins, la physique de l'AuNR en milieu aqueux n'est réellement comprise que dans des conditions plus simples. C'est pourquoi cette thèse vise à mieux comprendre cette multi-physique dans les conditions d'irradiation pertinentes pour la biologie. Elle apporte des éléments de réponse théoriques, numériques et expérimentaux sur la réponse optique transitoire, la dynamique des échanges d'énergies, la génération plasmonique de plasma, la photoluminescence et la production de dérivés réactifs de l'oxygène. Tous ces processus ont un impact biologique ou biomédical. Leur analyse révèle avant tout le rôle prépondérant des électrons chauds en régime ultrabref.

Title : Ultrashort laser irradiation of gold nanorods in an aqueous medium: photo-generating processes of biomedical relevance

Keywords : laser, pulse, nanoparticles, gold, plasmon, biomedical

Abstract : Gold nanoparticles exhibit specific optical properties thanks to surface plasmon resonance. Laser irradiation close to their resonance frequency induces two main effects : a high absorption of the electromagnetic energy and an enhancement of the electromagnetic field in their close vicinity. In addition, gold is biocompatible. These three features have made them extremely useful for a number of light-triggered biomedical applications. In this field, gold nanorods (AuNRs) specifically show promise. Indeed, their resonance frequency can be tuned by changing their aspect ratio in order to match the window where biological media are relatively transparent (650–1350 nm). Their resonance then exhibits a high quality factor. As a result, light irradiation of AuNRs triggers various complex biological effects, especially

when intense, ultrashort pulses are used. Nevertheless, the physics of irradiated AuNRs in aqueous media is only properly understood in more simple situations. That is why this thesis aims at reaching a better understanding of these multi-physics in biologically relevant irradiation conditions. It provides theoretical, numerical and experimental pieces of information about the transient optical response, the dynamics of energy transfer, the plasmon-assisted plasma generation, the photoluminescence and the production of reactive oxygen species. Each of these processes has biological or biomedical impact. Analyzing the underlying mechanisms reveals above all the major role of hot electrons in the ultrashort regime.

