

Étude des effets environnementaux sur les modes acoustiques confinés de nanoparticules par diffusion inélastique de la lumière

Quentin Martinet

► To cite this version:

Quentin Martinet. Étude des effets environnementaux sur les modes acoustiques confinés de nanoparticules par diffusion inélastique de la lumière. Acoustique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT: 2019LYSE1152. tel-02419410

HAL Id: tel-02419410 https://theses.hal.science/tel-02419410

Submitted on 19 Dec 2019 $\,$

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.



N°d'ordre NNT : 2019LYSE1152

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 52 (Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon)

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 19/09/2019, par : Quentin Martinet

Etude des effets environnementaux sur les modes acoustiques confinés de nanoparticules par diffusion inélastique de la lumière.

Devant le jury composé de :

Pillonnet, Anne, Professeure des universités, Université Lyon 1 Bonafos, Caroline, Directrice de recherche, Université Toulouse 3 Ruello, Pascal, Professeur des universités, Université du Maine Orrit, Michel, Professeur, Université de Leyde (Pays-Bas) Saviot, Lucien, Directeur de recherche, Université de Bourgogne

Margueritat, Jérémie, Chargé de recherche, Université Lyon 1 Berthelot, Alice, Maître de conférence, Université Lyon 1 Présidente de jury Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur

Directeur de thèse Co-directrice de thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

- Président de l'Université Président du Conseil Académique Vice-Président du Conseil d'Administration Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire Vice-Président de la Commission de Recherche Directeur Général des Services
- M. Frédéric FLEURY
- M. Hamda BEN HADID
- M. Didier REVEL
- M. Philippe CHEVALLIER
- M. Damien VERHAEGHE

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon-Est-Claude Bernard Doven : M. Gilles RODE Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud Charles. Mérieux Doyenne : Mme Carole BURILLON Doyenne: Mme Dominique SEUX UFR d'Odontologie Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation Directeur : M. Xavier PERROT Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

UFR Biosciences Département Génie Electrique et des Procédés (GEP) Département Informatique Département Mécanique UFR - Faculté des Sciences UFR (STAPS) Observatoire de Lyon Ecole Polytechnique Universitaire Lyon 1 Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon) Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 Institut de Science Financière et d'Assurances ESPE

Directrice: Mme Kathrin GIESELER Directrice: Mme Rosaria FERRIGNO Directeur: M. Behzad SHARIAT Directeur M. Marc BUFFAT Administrateur provisoire : M. Bruno ANDRIOLETTI Directeur: M. Yannick VANPOULLE Directrice : Mme Isabelle DANIEL **Directeur : Emmanuel PERRIN** Directeur: Gérard PIGNAULT Directeur: M. Christophe VITON Directeur : M. Nicolas LEBOISNE Administrateur Provisoire: M. Pierre CHAREYRON

Résumé de thèse

Au cours des vingt dernières années, la diffusion inélastique de la lumière par les modes propres de vibration des nanoparticules, appelés modes de Lamb, s'est avérée être une méthode très efficace pour caractériser la taille et les propriétés mécaniques des nano-objets. La fréquence de résonance d'une nano-sphère, dans la gamme du gigahertz, est donnée, en première approximation, par le ratio de la vitesse acoustique du matériau massif et la taille du confinement. Les raffinements du modèle théorique permettent d'obtenir, à partir de ces modes de vibration, des informations essentielles sur la géométrie et l'environnement local des nano-objets.

L'objectif de cette thèse était de sonder le domaine de validité du modèle de Lamb, d'analyser les différents impacts de l'environnement sur ces modes de vibration et de développer de nouvelles méthodes pour les mesurer. Plusieurs aspects de l'interaction avec le milieu extérieur peuvent ainsi être pris en considération selon le type de système étudié. D'une part, la délocalisation de l'onde acoustique dans le cas de systèmes cœur-coquille, qui est gouvernée par les impédances acoustique respectives du cœur et de la coquille, et qui se traduit par un couplage mécanique. D'autre part, l'effet de masse inertielle induite par la présence de ligands organiques à la surface de la particule qui modifie la fréquence de résonance. La validité de ces deux approches est ainsi discutée en fonction de la configuration des objets considérés, puis ces modèles théoriques sont appliqués à des cas réels tels que des nanoparticules cœur-coquille et des nano-plaquettes de semi-conducteurs ou des agrégats métalliques colloïdaux. Il est ainsi montré que l'effet de masse inertielle s'avère non négligeable pour des objets de petites tailles, démontrant la faisabilité de réaliser des nano-balances ultra-sensibles capable de sonder l'environnement proche des nano-objets. Par ailleurs, dans le cas des agrégats d'or, cette approche permet de discuter les limites du modèle de Lamb, basé sur la théorie des milieux continus, sur des nano-objets ne contenant que six atomes. Ainsi, grâce à la spectroscopie Raman basses fréquences, il apparait que les résultats expérimentaux des vibrations de ces objets s'accordent à la fois avec l'approche des milieux continus en considérant l'effet de masse inertielle et aussi avec les calculs de dynamique moléculaire. Finalement, le développement expérimental d'un montage optique capable de mesurer ces modes Raman basses fréquences sur une particule unique en milieu liquide est présenté. Cette approche nécessite de localiser une particule en milieu liquide à l'aide de nano-pinces plasmoniques puis d'exalter le signal Raman basses fréquences en stimulant les modes de vibration par électrostriction. Les perspectives étant d'appliquer cette méthode à l'étude de la dynamique vibrationnelle de nano-objet unique tel que des virus ou des protéines.

Remerciements

Mes tous premiers remerciements vont à mes deux directeurs de recherche Jérémie et Alice pour leur disponibilité, bons conseils et soutien tout au long de cette thèse. Leur complémentarité et leur rigueur scientifique ont permis à ce travail d'être ce qu'il est aujourd'hui. Merci pour cette formation à la recherche. Je remercie également tous les membres des équipes SOPRANO et Luminescence dirigée respectivement par Christine Martinet et Christophe Dujardin pour leur accueil et les nombreuses discussions fructueuses.

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut Lumière Matière de l'université Claude-Bernard Lyon 1. Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire et notamment la direction, avec Philippe Dugourd et Anne-Marie Jurdyc, pour la place importante et la reconnaissance attribuées aux doctorants. Ce travail a été financé par l'école doctorale de physique et d'astrophysique de Lyon (PHAST) dirigée actuellement par Dany Davesne que je remercie pour la confiance accordée et l'opportunité qu'il m'a été donnée de réaliser cette thèse.

Je remercie mes deux rapporteurs, Caroline Bonafos et Pascal Ruello qui ont aimablement accepté de référer cette thèse et aussi les autres membres de mon jury, Michel Orrit, Anne Pillonnet et Lucien Saviot pour le temps passé à lire mes travaux de recherche.

Je remercie l'ensemble des doctorants du laboratoire pour les bons moments passés ensembles notamment grâce à la Team Doc. Je souhaite de tout mon cœur que ce projet perdure encore de longues années. En particulier, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mon bureau pour la bonne ambiance qu'il y régnait : Justine, Gaétan, Darjan, Emmanuel, Antoine, Elodie et Florianne. Je remercie aussi Yann, Valentin, Laurent, Jeff pour tous ces bons moments à la cantine.

Je tiens à remercier tous les chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer. Un grand merci à Johann Berthelot pour l'échantillon nano-structuré et les bons conseils pour le piégeage plasmonique. Je remercie également Thomas Dehoux pour les échanges pertinents sur les applications de la spectroscopie Brillouin pour la biologie, et pour l'organisation avec Jérémie de l'école du COST Bio-Brillouin. Je pense aussi à Lucien Saviot pour l'ensemble de ses travaux et programmes accessibles qui m'ont permis de mieux comprendre la théorie de Lamb. Je remercie aussi Clothilde Comby-Serbino pour les mesures en spectroscopie de masse, Franck Bertorelle et Baira Donoeva pour les nombreux échantillons d'agrégats d'or et les discussions fructueuses que nous avons pu avoir. Enfin je tiens à remercier Justine et Benoit Mahler pour la synthèse des nano-plaquettes et les nombreux échanges que l'on a eu.

Je remercie l'ensemble de l'équipe d'enseignement au sein de laquelle j'ai effectué mon activité complémentaire d'enseignement. Je tiens à souligner l'excellente organisation de l'UE gérée par Corinne et Jean-Michel. Merci pour ces trois années où j'ai apprécié enseigner.

Pour finir, mes derniers remerciements vont à ma famille qui m'a soutenu durant toutes mes études. Je les remercie pour leurs aide, encouragements et tant d'autres choses...

Table des matières

Introduction1

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière

1.1	Confinement vibrationnel dans un nano-objet : mode de Lamb 5
1.1.1	Théorie de l'élasticité : équation de Navier5
1.1.2	Solution pour une sphère homogène libre10
1.1.3	Influence de la géométrie sur les modes de Lamb16
1.2	Spectroscopie vibrationnelle Raman et Brillouin20
1.2.1	Principe de la diffusion inélastique 20
1.2.2	Diffusion Raman
1.2.3	Diffusion Brillouin
1.2.4	Spectroscopie Raman basses fréquences 29
1.2.5	Diffusion inélastique résonante d'un nano-objet
1.2.6	Autres techniques de mesures pour observer les modes de vibration collective 36
1.3	Outils expérimentaux Raman et Brillouin37
1.3.1	Spectroscopie Raman basses fréquences : spectromètre Labram HR Evolution 38
1.3.2	Spectroscopie Brillouin : spectromètre Tandem Fabry-Pérot 41
1.4	Conclusion45
Bibliog	raphie chapitre 146

Chapitre 2 : Effet environnementaux sur les modes de vibration de nanoparticules

2. 1	l Impac	t de l'environnement sur les modes de vibration d'une nanoparticule51	
	2.1.1	Impédance et facteur de transmission 51	
	2.1.2	Impédance acoustique et vibrations des modes propres de nanoparticules 55	
2.2	2 Taille	finie de la coquille : Modèle cœur coquille56	
	2.2.1	Principe théorique du modèle cœur coquille56	
	2.2.2 d'impédanc	Modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille Ag@SiO2avec fort désaccord e acoustique	
	2.2.3 acoustiques	Modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille CdSe@CdS avec impédances similaires	
	2.2.4	Commentaires sur l'approche cœur coquille pour interpréter l'effet des ligands 63	
2.3	8 Modè	le de l'effet de masse inertielle65	
	2.3.1	Théorie	
	2.3.2 petites nand	Confrontation de l'approche cœur coquille et de l'approche effet de masse pour des o-sphères semi-conductrices	
	2.3.3	Mesure de l'effet de masse sur nano-plaquettes semi-conductrices	
	2.3.4	Phonons optiques ou phonons acoustiques76	
2.4	Conclu	usion79	
Bil	Bibliographie chapitre 280		

Chapitre 3 : Modes vibrationnels d'agrégats d'or synthétisés par voie chimique

3.1	Synthèse et caractérisation d'agrégats d'or Au ₆ (dppp)4, Au ₉ (PPh ₃)8, Au ₂₅ (SG) ₁₈ et	
Au ₂₅ (pl	1BA) ₁₈	86
3.1.1	Synthèse chimique	86
3.1.2	Spectrométrie de masse et caractérisation optique	86
3.1.3	Structure des agrégats	89

3.2	.2 Mesure de modes Raman basses fréquences d'agrégats d'or		
3.2	2.1	Modes de vibration des agrégats observés par spectroscopie Raman basses	
fré	quences.		. 89
3.2	2	Identification de l'origine des modes de vibration : étude Raman en température	. 90

3.4 la m	Interpr écanique d	étation des modes d'ensemble des agrégats Au ₆ (dppp)4, Au9(PPh3)8 et Au25(SG)18 p des milieux continus	oar .95
3.4	4.1	Définition de la taille des agrégats pour le modèle de Lamb	95
3.4 co	4.2 quille	Interprétation des modes vibrationnels des agrégats en considérant le modèle cœu	ır 96
3.4	4.3	Interprétation des modes vibrationnels des agrégats en considérant l'effet de mass	se 98
3.4 ch	4.4 imique et	Comparaison des propriétés vibrationnelles des agrégats synthétisés par voie par voie physique	100

3.5 Limites du modèle de Lamb pour décrire les modes vibrationnels collectifs d'agrégats d'or

101		•••••
8 101	3.5.1 Effet des ligand sur les modes vibrationnels :Au ₂₅ (SG) ₁₈ et Au ₂₅ (pMBA) ₁₈	3.5.1
103	3.5.2 Effet de la température sur les modes vibrationnels : Au ₂₅ (pMBA) ₁₈	3.5.2

3.6	Conclusion10)5
Bibliog	raphie chapitre 310)6

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus

4.1	Spectroscopie vibrationnelle Brillouin d'objets biologiques112
4.1.1	Étude optique des propriétés mécaniques d'une cellule : état de l'art
4.1.2	Étude Bio-Brillouin de sphéroïdes de cellules cancéreuses, principe de la mesure . 115
4.1.3	Cartographie de l'action d'agent anti-cancéreux par la technique Bio-Brillouin 118

4.2 Vers u	ne spectroscopie Raman basses fréquences de bio-objet individuel en phase liquide
•••••	
4.2.1	Contexte
4.2.2	Les premières mesures vibrationnelles de particule unique en milieu unique 128
4.2.3	Montage expérimental développé à l'ILM 133
4.2.4	Piégeage optique de nanoparticules135
4.2.5 liquide	Première tentative d'étude des modes vibrationnels de la particule piégée en milieu
4.3 Stimu	lation vibrationnelle par battement optique142
4.3.1	Théorie de la diffusion Brillouin stimulée142
4.3.2	Approche expérimentale
4.4 Concl	usion et perspectives144
Bibliographie	chapitre 4145

Introduction

Les modes propres de vibration des nanoparticules ont d'abord été étudiés d'un point de vue fondamental pour comprendre les propriétés de confinement des ondes acoustiques. Dans le cas d'objets sphériques, ces modes sont interprétés par le modèle de Lamb, basés sur la théorie des milieux continus. La fréquence de résonance d'une nano-sphère, dans la gamme du gigahertz, est donnée, en première approximation, par le rapport entre la vitesse acoustique dans le matériau massif et la taille du confinement. Ces modes propres de vibration peuvent être mesurés par diffusion inélastique de la lumière et leur mesure s'avère être une méthode efficace pour caractériser la taille et les propriétés mécaniques des nano-objets. Au cours de ces vingt dernières années, le modèle permettant de calculer la fréquence des modes propres de vibration de ces nanoparticules s'est développé à partir de la théorie de Lamb en s'appuyant sur de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Ainsi divers effets tels que la cristallinité¹, la géométrie² et l'environnement local³ des nano-objets ont pu être pris en compte. L'effet du milieu extérieur sur les modes de vibration de nano-objets peut se traduire de différentes manières selon le système considéré. Dans le cas de l'objet intégré dans une matrice, l'interaction se manifeste par une transmission de l'onde acoustique à travers l'interface avec le milieu environnant. Une autre situation reflétant l'impact de l'environnement sur les vibrations de nanoparticules résulte de la modification des contraintes mécaniques à la surface de l'objet, notamment avec l'effet de masse inertielle des ligands présents à la surface⁴. La sensibilité des modes de vibration de nano-objets aux changements du milieu extérieur permet d'envisager de les utiliser en tant que sonde locale et dynamique de l'environnement. Par exemple, les nanoparticules pourraient être utilisées en tant que nano-balances. Cet effet de masse inertielle est d'autant plus important pour les objets de petites tailles. Néanmoins, les fréquences de vibration de ces objets de seulement quelques nanomètres sont toujours interprétées par un modèle des milieux continus. De plus, les propriétés mécaniques considérées sont celles du matériau massif alors qu'usuellement les propriétés physiques sont modifiées par le confinement à l'échelle nanométrique. Ainsi, le domaine de validité en taille, et plus particulièrement la limite inférieure du modèle de Lamb reste une question ouverte.

Bien que le couplage des vibrations de nanoparticules avec une matrice solide ait déjà été mesuré par diffusion inélastique de la lumière⁵, cette étude n'a pas encore été effectuée en milieu liquide. Ce dernier présente deux principaux avantages par rapport à la matrice solide. Le premier est de pouvoir modifier dynamiquement l'environnement autour de l'objet pour, par exemple, mesurer sur le même objet, l'effet de la viscosité du milieu sur l'amortissement des modes de vibration ou de suivre d'éventuels greffages de composants. Le deuxième intérêt du milieu liquide réside dans la possibilité d'étudier des objets biologiques, tels que des virus ou protéines, dans les conditions du vivant. Les virus sont des nano-objets biologiques parfaitement définis en forme et en taille, et à ce titre, comme souligné par P.G. de Gennes⁶, ils doivent présenter des modes propres de vibration potentiellement mis en jeu dans les modifications de conformation. Ainsi, détecter dynamiquement ces modes de vibration d'ensemble, permettrait de suivre l'activité biologique de systèmes réagissant à divers stimuli externes (température, pH, molécules ...). L'étude de virus par diffusion inélastique de la lumière a été initiée depuis une dizaine d'années dans le laboratoire mais s'est confrontée au verrou technologique de l'amortissement des modes de vibration en

milieu liquide. Pour dépasser cette limitation, il est aujourd'hui nécessaire de développer de nouvelles techniques⁷.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le chapitre 1 présente en premier lieux le modèle de Lamb permettant d'interpréter les modes propres de vibration de nano-objets sphériques. Ce modèle étant basé sur la théorie de l'élasticité, les concepts fondamentaux de contraintes et déformations sont tout d'abord définis. Puis, une étude rapide est proposée pour comprendre l'effet de la dimensionnalité de confinement (3D sphère, 2D bâtonnet, 1D plaquette) sur les fréquences de vibration des modes propres. Dans le cadre de cette thèse, ces modes de vibration sont étudiés par spectroscopie vibrationnelle et plus précisément la diffusion inélastique de la lumière. Les mécanismes de diffusion sont explicités par une approche classique et quantique permettant de distinguer les principaux processus de diffusion inélastique de la lumière (Raman, Brillouin et Raman basses fréquences). Ces méthodes de spectroscopie sont présentées et comparées aux autres techniques de spectroscopie utilisées pour étudier les modes de vibration de nano-objets. Enfin, les méthodes de filtrage de la raie élastique permettant d'acquérir les signaux diffusés inélastiquement sont présentées pour les deux spectromètres utilisés au cours de cette thèse.

Dans le chapitre 2, les deux principaux modèles utilisés au cours de la thèse pour interpréter l'interaction des modes de vibration avec l'environnement sont présentés. Premièrement, le modèle cœur coquille qui permet de prendre en compte la délocalisation de l'onde acoustique dans le milieu extérieur. Ce processus est gouverné par l'impédance acoustique définie par analogie avec l'impédance électrique, et une étude de l'effet du désaccord d'impédance entre une nanoparticule et son environnement est ainsi appliquée au cas d'un système cœur-coquille. Le deuxième modèle présenté considère l'effet de masse inertielle dû à la présence de ligands à la surface des nano-objets. Une étude comparative entre ce modèle et le modèle cœur coquille est donnée pour interpréter l'effet d'une couche de ligands en surface. Le modèle de masse inertielle est ensuite appliqué pour modéliser des mesures expérimentales réalisées par spectroscopie Raman basses fréquences sur des nano-plaquettes de semi-conducteurs recouvertes de divers ligands. Ce chapitre se termine par une discussion sur le caractère optique ou acoustique des modes de vibration des nano-plaquettes.

Le chapitre 3 propose de sonder les limites du modèle de Lamb en étudiant les propriétés vibrationnelles de petits agrégats d'or (Au6(dppp)4, Au9(PPh3)8, Au25(Sg)18 et Au25(p-MBA)18) par spectroscopie Raman basses fréquences. Une étude Raman en température est d'abord présentée pour attribuer la vibration à l'agrégat d'or ou aux ligands en surface. Les fréquences obtenues expérimentalement sont ensuite comparées à des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) permettant de prendre en compte la structure réelle des objets, mais aussi à des calculs basés sur l'approche des milieux continus qui considère le modèle de Lamb et l'effet de masse inertielle. Ainsi, les limites du modèle de Lamb peuvent être discutées, en s'appuyant sur des mesures obtenues en fonction de la nature des ligands ou de la température.

Dans le dernier chapitre, le chapitre 4, les développements expérimentaux réalisés au cours de cette thèse, en vue de mesurer la diffusion inélastique de la lumière par les modes de Lamb d'une particule unique en milieu liquide sont présentés. D'abord la pertinence d'étudier les propriétés mécaniques d'objets biologiques par diffusion inélastique de la lumière est montrée. Ceci est illustré par un travail réalisé durant cette thèse sur de gros objets (des sphéroïdes de cellules

cancéreuses) étudiés par spectroscopie Brillouin⁸. Il est ensuite explicité l'intérêt d'étudier un objet unique et en milieu liquide mais aussi les contraintes expérimentales que cela impose. Ainsi, le principe de notre nouvelle approche, basée sur le nano-piégeage optique et la stimulation des modes de vibration est présenté. Finalement, le développement expérimental du piégeage optique d'un objet unique en milieu liquide à l'aide d'une nano-pince plasmonique et le principe de la stimulation par battement optique sont présentés.

Bibliographie

- Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Adichtchev, S.; Murray, D. B.; Mermet, A.; Duval, E.; Pileni, M. P. Probing Atomic Ordering and Multiple Twinning in Metal Nanocrystals through Their Vibrations. *Proc Natl Acad Sci USA* 2008, 105 (39), 14784–14789. https://doi.org/10.1073/pnas.0803748105.
- (2) Large, N.; Saviot, L.; Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Arbouet, A.; Langot, P.; Mlayah, A.; Aizpurua, J. Acousto-Plasmonic Hot Spots in Metallic Nano-Objects. *Nano Lett.* 2009. https://doi.org/10.1021/nl901918a.
- (3) Murray, D. B.; Saviot, L. Phonons in an Inhomogeneous Continuum: Vibrations of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69* (9), 1–9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094305.
- (4) Girard, A.; Saviot, L.; Pedetti, S.; Tessier, M. D.; Margueritat, J.; Gehan, H.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Mermet, A. The Mass Load Effect on the Resonant Acoustic Frequencies of Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *Nanoscale* 2016, *8*. https://doi.org/10.1039/c5nr07383a.
- (5) Girard, A.; Gehan, H.; Crut, A.; Mermet, A.; Saviot, L.; Margueritat, J. Mechanical Coupling in Gold Nanoparticles Supermolecules Revealed by Plasmon-Enhanced Ultralow Frequency Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 2016, *16* (6), 3843–3849. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01314.
- (6) De Gennes, P. G.; Papoular, M. Polarisation, Matière et Rayonnement. *Press. Univ. Fr. Paris* **1969**, 243–258.
- (7) Wheaton, S.; Gelfand, R. M.; Gordon, R. Probing the Raman-Active Acoustic Vibrations of Nanoparticles with Extraordinary Spectral Resolution. *Nat. Photonics* 2015, 9 (1), 68–72. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.283.
- (8) Margueritat, J.; Virgone-Carlotta, A.; Monnier, S.; Delanoë-Ayari, H.; Mertani, H. C.; Berthelot, A.; Martinet, Q.; Dagany, X.; Rivière, C.; Rieu, J. P.; et al. High-Frequency Mechanical Properties of Tumors Measured by Brillouin Light Scattering. *Phys. Rev. Lett.* 2019. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.018101.

Chapitre 1

Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière

1

Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière

1.1 Confinement vibrationnel dans un nano-objet : mode de Lamb

- 1.1.1 Théorie de l'élasticité : équation de Navier
- 1.1.2 Solution pour une sphère homogène libre
- 1.1.3 Influence de la géométrie sur les modes de Lamb

1.2 Spectroscopie vibrationnelle Raman et Brillouin

- 1.2.1 Principe de la diffusion inélastique
- 1.2.2 Diffusion Raman
- 1.2.3 Diffusion Brillouin
- 1.2.4 Spectroscopie Raman basses fréquences
- 1.2.5 Diffusion inélastique résonante d'un nano-objet
- 1.2.6 Autres techniques de mesure pour observer les modes de vibration collective

1.3 Outils expérimentaux Raman et Brillouin

- 1.3.1 Spectroscopie Raman basses fréquences : spectromètre Labram HR Evolution
- 1.3.2 Spectroscopie Brillouin : spectromètre Tandem Fabry-Pérot

1.4 Conclusion

Les vibrations d'un nano-objet dans son ensemble sont liées à ses dimensions et aux propriétés mécaniques du matériau qui le constitue. Dans ce chapitre, les concepts fondamentaux de déformations et contraintes sont définis, puis la théorie de l'élasticité des milieux continus est présentée. Cette dernière est appliquée au cas de la sphère élastique homogène libre pour décrire le modèle de Lamb. L'influence de la géométrie des nano-objets sur la fréquence de ces modes de vibrations est finalement abordée.

Il est possible d'étudier ces modes de Lamb par spectroscopie vibrationnelle en utilisant la diffusion inélastique de la lumière dont les mécanismes sont explicités à la fin de ce chapitre. Les techniques expérimentales utilisées pour les études présentées dans ce manuscrit, spectroscopie Raman, Brillouin et Raman basses fréquences sont finalement décrites.

1.1 Confinement vibrationnel dans un nano-objet : mode de Lamb

1.1.1 Théorie de l'élasticité : équation de Navier

Cette partie présente le modèle de Lamb pour le cas d'une sphère libre, c'est à dire sans contrainte à la surface. Ce modèle est basé sur la théorie de l'élasticité des milieux continus. Dans un premier temps, les paramètres importants de cette théorie, déformation, contrainte et module élastique, sont définis. La loi de Hooke est introduite pour exprimer la relation entre ces différents paramètres. L'application de l'équation de mouvement à partir des termes de contrainte permet d'obtenir l'équation de propagation des ondes acoustiques longitudinale et transverse. Enfin, l'équation de mouvement est aussi exprimée en fonction des coefficients de Lamé pour obtenir l'équation de Navier.

1.1.1.i Définition de la déformation élastique

Les forces qui s'appliquent sur un solide et induisent des déformations ont diverses origines : mécanique, thermique (dilatation), et électrique (effet piézoélectrique). Dans tous les cas, ce déplacement des atomes les uns par rapport aux autres engendre des contraintes, induites par les forces moléculaires qui tendent à ramener le solide dans son état initial. Ici, nous nous intéressons uniquement aux déformations élastiques réversibles, correspondant au cas où le solide retourne à l'équilibre initial lorsqu'il n'est plus soumis à ces forces.

Comme la longueur d'onde des ondes mécaniques est largement supérieure à la distance entre chaque atome, le solide est considéré comme homogène par la suite. Un atome A dans un solide élastique non déformé est à une position $\vec{r} = (x, y, z)$ décrite dans un repère orthonormé $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Une déformation du solide induit un déplacement de l'atome A en $\vec{r'} = (\vec{x'}, \vec{y'}, \vec{z'})$. Le vecteur de déplacement \vec{u} de l'atome A s'exprime selon la relation (1.1).

$$\vec{u} = \vec{r'} - \vec{r} \tag{1.1}$$

Considérons, dans un premier temps, le cas simple d'une déformation homogène selon une direction dans l'ensemble du solide. Comme représenté sur la figure 1.1.A, le solide de longueur initiale L est allongé d'une distance ΔL . Le vecteur de déplacement dépend de la position où se trouve l'atome A. Le déplacement selon la direction x (u_x), est relié à la position x par le coefficient de proportionnalité ε_{xx} qui définit la déformation par élongation. De façon plus générale, avec le cas d'une élongation non uniforme, ce coefficient correspond à l'allongement relatif local.

$$u_x = \frac{\Delta L}{L}x = \frac{\partial u_x}{\partial x}x = \varepsilon_{xx}x \tag{1.2}$$

Dans le cas d'un solide à trois dimensions, la déformation peut induire une variation de longueur mais aussi une rotation. L'exemple représenté en figure 1.1.B montre que le déplacement induit dans la direction x est proportionnel à la position de l'axe y et vice-versa.

$$u_x = \frac{\partial u_x}{\partial y} y = \sin(\theta) y \tag{1.3}$$

$$u_{y} = \frac{\partial u_{y}}{\partial x} x = \sin(\theta) x \tag{1.4}$$

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.1 Déformation d'élongation homogène (A), déformation transverse homogène (B) et mouvement de rotation sans contrainte (C).

La figure 1.1.C représente le cas où le signe de u_y est inversé, ce qui correspond au cas d'une rotation n'induisant aucune déformation. Ainsi le coefficient de déformation transverse est défini de la manière suivante pour que ce dernier soit nul dans le cas de la rotation.

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right)$$
(1.5)

Les coefficients $\varepsilon_{\alpha\beta}$ (avec α et β pouvant être soit x, y ou z) définissent la déformation par élongation ($\varepsilon_{\alpha\alpha}$) ou transverse ($\varepsilon_{\alpha\beta}$). Ils forment un tenseur symétrique ($\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha}$) d'ordre deux composé de six coefficients e_{ij} pour définir l'ensemble de la déformation du solide.

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$
(1.6)

1.1.1.ii Contrainte et module élastique

La contrainte est une tension mécanique, une force par unité de surface, qui tend à ramener le solide dans son état au repos. Il existe neuf composantes σ_{ij} de contraintes correspondant à des tenseurs de rang deux, avec *i* la direction de la force (x, y, z) et *j* la normale au plan où s'applique la force. Dans le cas de l'équilibre statique, la somme des forces et le moment total devant être nul, cela impose $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Donc, sur les neuf composantes de la contrainte seulement six sont indépendantes.

Dans un solide élastique, pour de petites déformations, il existe une relation linéaire entre contrainte et déformation, appelée loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \, e_{kl} \tag{1.7}$$

Les constantes C_{ijkl} sont les coefficients de linéarité entre les tenseurs de rang deux σ_{ij} et e_{kl} . Ils sont appelés modules élastiques et correspondent aux composantes d'un tenseur de rang quatre. Ce dernier comporte 81 composantes, dont seulement 36 sont indépendantes car les tenseurs de déformation e_{kl} et de contrainte σ_{ij} sont symétriques. Ainsi, on peut montrer que la permutation des deux premiers indices avec les deux derniers ne modifie pas le module élastique¹. Cette propriété permet de réduire le tenseur C_{ijkl} de rang quatre à 21 composantes indépendantes. Il est possible de l'écrire sous la forme $C_{\alpha\beta}$ où les indices α et β varient de 1 à 6 tel que :

$$1 \equiv xx \ ; \ 2 \equiv yy \ ; \ 3 \equiv zz \ ; \ 4 \equiv yz \ ; \ 5 \equiv zx \ ; \ 6 \equiv xy$$
(1.8)

Les systèmes tricliniques présentent 21 composantes indépendantes du module élastique mais dans d'autres systèmes, la symétrie permet de réduire ce nombre. Dans le cas d'un solide isotrope, le nombre de composantes peut se réduire à seulement deux modules élastiques indépendants C_{11} et C_{12} , car le tenseur élastique $C_{\alpha\beta}$ doit être invariant pour tous les changements d'axes. Un solide isotrope peut aussi être décrit par les coefficients de Lamé, λ et μ , ou le couple module d'Young E et coefficient de Poisson ν_{Poi} . Le module d'Young relie la contrainte de traction et la déformation du matériau et le coefficient de Poisson caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à cette même déformation. La relation de ces coefficients avec le module élastique pour un solide isotrope est donnée dans le tableau 1.1 ci-dessous.

	Ε, ν	λ, μ	C ₁₁ , C ₁₂
λ	$\frac{\mathrm{E}\nu_{Poi}}{(1+\nu_{Poi})(1-2\nu_{Poi})}$	λ	C ₁₂
μ	$\frac{\mathrm{E}\nu_{Poi}}{2(1+\nu_{Poi})}$	μ	$\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$
E	Е	$\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}$	$C_{11} - 2\frac{C_{12}^{2}}{C_{11} + C_{12}}$
v _{Poi}	Ν	$\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$	$\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$

Tableau 1.1 Relations mathématiques entre les modules élastiques, les coefficients de Lamé, module d'Young et coefficient de Poisson pour un solide isotrope.

1.1.1.iii Propagation des ondes élastiques

La contrainte est une force par unité de surface. Le théorème de Green-Ostrogradski relie la divergence d'un champ vectoriel dans un volume au flux de ce champ à travers la surface. Ceci permet d'exprimer la force agissant sur un élément de volume avec la divergence de la contrainte. Pour l'équation du mouvement selon la direction x, nous obtenons la relation suivante (1.9) avec ρ la densité et u le déplacement dans la direction x qui peut s'exprimer à l'aide des constantes élastiques dans le cas d'un solide cubique par l'expression (1.10a). Par symétrie, les équations de mouvement selon les axes y (1.10b) et z (1.10c), de déplacement respectif v et w, sont trouvées.

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z}$$
(1.9)

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right)$$
(1.10a)

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right)$$
(1.10b)

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right)$$
(1.10c)

Une solution de l'équation (1.10a) est une onde de fréquence v pour laquelle le déplacement u est longitudinal, c'est à dire selon le même axe x que la direction de propagation. $k=2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde et $\omega=2\pi v$ est la pulsation.

$$u = u_0 \exp\left[i(kx - \omega t)\right] \tag{1.11}$$

En injectant cette solution dans l'équation (1.10a), on obtient l'expression de la vitesse de propagation d'une onde mécanique longitudinale dans le cas d'un cristal cubique.

$$V_L = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \tag{1.12}$$

Une autre solution de l'équation (1.10) est une onde transverse où la direction de propagation est selon l'axe x mais le déplacement v des atomes est selon l'axe y. Par substitution dans l'équation (1.10b), la vitesse de propagation est :

$$V_T = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \tag{1.13}$$

Les expressions V_L et V_T sont respectivement les vitesses du son longitudinale et transverse. D'après les équations (1.12) et (1.13), elles constituent une signature des propriétés mécaniques du matériau en dépendant, dans le cas du cristal cubique, des modules élastiques C₁₁ et C₄₄.

1.1.1.iv Equation de Navier

Considérons maintenant le cas d'un solide isotrope. La relation de Hooke (1.7) peut s'exprimer avec seulement deux coefficients indépendants :

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_{n} e_{nn} + 2\mu e_{ij} \tag{1.14}$$

Où λ est le premier coefficient de Lamé et μ le module de cisaillement (deuxième coefficient de Lamé).

L'équation du mouvement (1.9) obtenue dans la partie précédente, peut alors s'exprimer de la manière suivante, qui correspond à l'équation de Navier.

$$\rho \vec{u} = (\lambda + 2\mu) \vec{\nabla} . \left(\vec{\nabla} . \vec{u} \right) - \mu \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u})$$
(1.15)

Pour un solide infini, l'équation de Navier (1.15) a une solution périodique de la forme $\vec{u}(\vec{r},t) = \vec{u}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ et peut se réécrire en fonction des vitesses du son transverse et longitudinale sous la forme :

$$-\omega^2 \vec{u} = V_L^2 \cdot \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) - V_T^2 \cdot \vec{\nabla} \times \left(\vec{\nabla} \times \vec{u}\right)$$
(1.16)

1.1.2 Solution pour une sphère homogène libre

Dans cette partie, l'équation de Navier est appliquée tout d'abord au cas à une dimension pour montrer la dépendance de la fréquence des modes propres de vibration avec la taille du système. Le cas à trois dimensions en géométrie sphérique est ensuite détaillé. Enfin, il est présenté une expression simplifiée de la fréquence des modes propres de vibration d'une sphère libre.

1.1.2.i Système à une dimension

Dans la partie précédente, les ondes élastiques longitudinales et transverses se propagent dans un solide infini. Nous allons maintenant nous intéresser au cas où le système a une taille finie et présente une surface le séparant du milieu extérieur.

Soit un système à une dimension de longueur L, l'équation de Navier peut s'écrire avec la solution périodique de la forme $\vec{u}(\vec{r},t) = \vec{u}(\vec{r})e^{-i\omega t}$:

$$-\omega^2 u = V_L^2 \frac{d^2 u}{dx^2}$$
(1.17)

La solution générale u(r) de cette équation différentielle est une somme de fonction cosinus et sinus d'argument : $\frac{\omega}{v_r} \chi$.

Les conditions aux limites impliquent un déplacement nul aux frontières (u(0)=0 et u(L)=0). L'onde progressive se réfléchit totalement aux interfaces et il s'établit une onde stationnaire. Pour certaines abscisses, appelées nœuds, le déplacement est toujours nul alors que pour les positions, appelées ventres, l'amplitude de vibration est maximale. Pour respecter les conditions aux limites, la pulsation est quantifiée et la solution est de la forme :

$$u_n(\mathbf{x}) = B\sin\left(\frac{\omega_n}{V_L}x\right) a vec \frac{\omega_n L}{V_l} = n\pi$$
 (1.18)

Avec B une constante arbitraire. Dans un résonateur unidimensionnel, seules les ondes stationnaires dont la fréquence est un multiple de $v = \frac{V_L}{2L}$ existent. Dans ce cas idéal unidimensionnel, les fréquences de ces modes sont inversement proportionnelles à la taille caractéristique (L) du système. Nous allons voir que cette dépendance est aussi valable pour les résonateurs de dimension deux et trois.

1.1.2.ii Système à trois dimensions : la sphère

Équation d'onde en coordonnées sphériques

La résolution de l'équation de Navier à trois dimensions a été réalisée initialement par sir Horace Lamb en considérant une sphère homogène libre². Il est montré qu'en symétrie sphérique, la solution de l'équation de Navier peut s'exprimer en fonction des potentiels d'Helmholtz ϕ, ψ et χ .³

$$\vec{u} = \vec{\nabla}\phi + \vec{\nabla} \times (\psi\vec{r}) + \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times (\chi\vec{r})$$
(1.19)

Les potentiels ϕ , ψ et χ doivent vérifier l'équation d'onde en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} \ddot{\phi} &= V_L^2 \, \vec{\nabla}^2 \, \phi \\ \ddot{\psi} &= V_T^2 \, \vec{\nabla}^2 \, \psi \\ \ddot{\chi} &= V_T^2 \, \vec{\nabla}^2 \, \chi \end{aligned} \tag{1.20}$$

Potentiels $\phi, \psi et \chi$ et harmoniques sphériques

L'équation d'onde, décrit la propagation d'une onde en donnant le couplage entre les variations dans le temps et dans l'espace. En coordonnées sphériques, cette équation s'écrit :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(sin\theta\frac{\partial f}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 \quad (1.21)$$

Les solutions de l'équation d'onde sont de la forme $f(r,\theta,\phi,t) = F(r,\theta,\phi)e^{-i\omega t}$ et donc la fonction f satisfait l'équation de Helmholtz permettant de séparer les variables : $F(r,\theta,\phi) = F_1(r) F_2(\theta) F_3(\phi)$. On obtient ainsi le système d'équation :

$$r^{2}\frac{d^{2}F_{1}}{dr^{2}} + 2r\frac{dF_{1}}{dr} + (k^{2}r^{2} - p^{2})F_{1} = 0$$
(1.22)

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{dF_2}{d\theta}) + \left(p^2 - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F_2 = 0$$
(1.23)

$$\frac{d^2 F_3}{d\varphi^2} + m^2 F_3 = 0 \tag{1.24}$$

Avec p et m des constantes et $k = \omega / V_{L,T}$.

La solution pour F₃ est une combinaison linéaire de $e^{\pm im\varphi}$ avec une périodicité de 2π , donc m doit être un entier. Les équations (1.23) et (1.24) peuvent être réécrites de la façon suivante en prenant p²= $\ell(\ell+1)$, $\mu=\cos\theta$ et F₁ = (kr)-1/2 R(r) :

$$r^{2}\frac{d^{2}R}{dr^{2}} + r\frac{dR}{dr} + \left[k^{2}r^{2} - \left(\ell + \frac{1}{2}\right)^{2}\right]R = 0$$
(1.25)

$$(1-\mu^2)\frac{d^2F_2}{d\mu^2} - 2\mu\frac{dF_2}{d\mu} + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-\mu^2}\right]F_2 = 0$$
(1.26)

L'équation (1.25) est une équation de Bessel. Sa solution est une combinaison linéaire des fonctions de Bessel de première espèce, $J_{\ell+1/2}$, et de deuxième espèce, $Y_{\ell+1/2}$, dans le cas de la sphère. Les fonctions de Bessel de seconde espèce n'étant pas définies en 0, ces fonctions ne peuvent être considérées pour une sphère seule mais le sont dans le cas d'une coquille comme nous le verrons par la suite.

La solution de l'équation (1.26) est une combinaison linéaire des fonctions de Legendre $P_{\ell}^{m}(\mu)$ et $Q_{\ell}^{m}(\mu)$. La fonction doit présenter une périodicité π en θ , soit $\mu=\pm 1$, donc ℓ doit être un entier. Ainsi, $Q_{\ell}^{m}(\mu)$ présentant une singularité en $\mu=\pm 1$, cette fonction ne peut être considérée, pour le problème de la sphère. Les potentiels d'Helmholtz ϕ , ψ , χ vérifiant l'équation d'onde peuvent donc s'écrire :

$$\phi = A z_{\ell}^{(i)}(\alpha r) P_{\ell}^{m}(\cos\theta) \exp[i(m\varphi - \omega t)]$$

$$\psi = B z_{\ell}^{(i)}(\beta r) P_{\ell}^{m}(\cos\theta) \exp[i(m\varphi - \omega t)]$$

$$\chi = C z_{\ell}^{(i)}(\beta r) P_{\ell}^{m}(\cos\theta) \exp[i(m\varphi - \omega t)]$$
(1.27)

Avec $z_{\ell}^{(1)} = (\pi/2kr)^{1/2} J_{\ell+1/2}(kr),$ $z_{\ell}^{(2)} = (\pi/2kr)^{1/2} Y_{\ell+1/2}(kr),$ $\alpha = \omega/V_L$ et $\beta = \omega/V_T$.

Conditions aux limites et solutions

Pour simplifier les expressions des vecteurs de déplacement et contrainte, une nouvelle base est définie à partir des coordonnées sphériques⁴ :

$$\vec{e_1} = Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \vec{e_r}$$
(1.28)

$$\vec{e}_{2} = \frac{\partial Y_{\ell}^{m}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \vec{e}_{\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial Y_{\ell}^{m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \vec{e}_{\phi}$$
(1.29)

$$\vec{e_3} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial Y_{\ell}^m(\theta,\varphi)}{\partial \varphi} \vec{e_{\theta}} - \frac{\partial Y_{\ell}^m(\theta,\varphi)}{\partial \theta} \vec{e_{\varphi}}$$
(1.30)

Les expressions des déformations dans cette nouvelle base sont obtenues à partir de l'équation de Navier (1.16) et de sa solution en coordonnées sphériques (1.19). A partir du vecteur de déformation, et de la loi de Hooke (1.7), il est ainsi possible de déterminer les composantes du tenseur de contrainte. Les détails des calculs sont donnés dans l'ouvrage <u>Elastodynamics</u> de Eringen et Suhubi⁴.

Seules les trois composantes du tenseur de contrainte, correspondant aux forces agissant à la surface selon les trois directions, sont nécessaires pour calculer les modes propres. Dans le cas des vibrations d'une sphère libre, les conditions aux limites imposent que la surface r=a ne soit pas soumise à des contraintes, soit : $\sigma_{rr} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{r\phi} = 0$. On obtient ainsi un système de trois équations qui doit être vérifié pour tout θ , ϕ et ω :

$$AT_{11}(\alpha a) + C\ell T_{13}(\beta a) = 0 \tag{1.31}$$

$$AT_{41}(\alpha a) + C\ell T_{43}(\beta a) = 0$$
(1.32)

$$BT_{42}(\beta a) = 0 \tag{1.33}$$

Avec
$$T_{11}(\alpha r) = \left(\ell^2 - \ell - \frac{1}{2}\beta^2 r^2\right) z_{\ell}(\alpha r) + 2\alpha r z_{\ell+1}(\alpha r)$$

 $T_{13}(\beta r) = \ell(\ell+1)[(\ell-1)z_{\ell}(\beta r) - \beta r z_{\ell+1}(\beta r)]$
 $T_{41}(\alpha r) = (\ell-1)z_{\ell}(\alpha r) - \alpha r z_{\ell+1}(\alpha r)$
 $T_{42}(\beta r) = \frac{1}{2}r[(\ell-1)z_{\ell}(\beta r) - \beta r z_{\ell+1}(\beta r)]$
 $T_{43}(\beta r) = \left(\ell^2 - 1 - \frac{1}{2}\beta^2 r^2\right) z_{\ell}(\beta r) + \beta r z_{\ell+1}(\beta r)$

Les solutions non triviales sont données par les deux équations suivantes et correspondent aux équations des fréquences d'oscillations libres d'une sphère.

$$\Delta_n = T_{11}(\alpha a)T_{43}(\beta a) - T_{41}(\alpha a)T_{13}(\beta a) = 0$$
(1.34)

$$BT_{42}(\beta a) = 0 \tag{1.35}$$

Pour un mode de moment angulaire ℓ donné, les équations (1.34) et (1.35) dépendent de deux paramètres $\alpha a = \omega'_{V_L} a$ et $\beta a = \omega'_{V_T} a$. Pour calculer la pulsation ω des modes propres, il suffit de connaitre les vitesses acoustiques longitudinale V_L et transverse V_T et le rayon de la sphère a. Ces deux équations (1.34) et (1.35) donnent respectivement les fréquences de vibration des modes sphéroïdaux et torsionnels. Dans le cas du mode de respiration sphéroïdal $\ell=0$, le déplacement est purement radial et donc $\vec{e_2} = 0$ et $\vec{e_3} = 0$. L'expression pour déterminer la fréquence de ce mode à partir de l'équation (1.29) est plus simple que pour les autres modes.

$$T_{11}(\alpha a) = 0$$

$$\left(-\frac{1}{2}\beta^{2}a^{2}\right)z_{\ell}(\alpha a) + 2\alpha a z_{\ell+1}(\alpha a) = 0$$

$$\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{V_{T}}\right)^{2}a^{2}\right)J_{0}\left(\frac{\omega}{V_{L}}a\right) + 2\frac{\omega}{V_{L}}a J_{1}\left(\frac{\omega}{V_{L}}a\right) = 0$$
(1.36)

La figure 1.2 représente le terme $T_{11}(\alpha a)$ en fonction de la fréquence de vibration en gigahertz dans le cas d'une nanoparticule d'or de 10 nm de rayon dans le vide. Ce terme s'annule une première fois à 156 GHz, correspondant à la fréquence de vibration du mode fondamental de respiration $\ell=0$.



Figure 1.2 La fonction $T_{11}(aa)$ est représentée en fonction de la fréquence pour le cas d'une particule d'or de 10 nm de rayon (V_L =3330 m.s⁻¹ et V_T =1250 m.s⁻¹). La première annulation de cette fonction est indiquée par des lignes en pointillés et indique la fréquence du mode fondamental de respiration $\ell=0$.

La résolution analytique des modes propres de vibration peut aussi être appliquée à une sphère incluse dans une matrice⁵ ou à un cylindre³. Cependant dès que la forme est plus complexe ou que le tenseur élastique est anisotrope des calculs numériques sont alors nécessaires⁶.

Terminologie des modes propres de Lamb

Les modes de vibration sphéroïdaux impliquent un changement de volume et/ou de forme de la sphère contrairement aux modes torsionnels qui n'impliquent pas de déplacement radial. Des représentations des déplacements impliqués pour les modes de vibration sphéroïdaux et torsionnels sont données en figure 1.3 et 1.4. Les modes sont décrits par deux entiers ℓ et n. Le fondamental

correspond à n=0 et les harmoniques à n>0. Le mode de vibration sphéroïdal de moment angulaire $\ell = 0$ est purement radial et dépend uniquement du potentiel ϕ . Le déplacement de ce mode implique la fonction de Bessel de première espèce J₁ et correspond à un mouvement respiratoire d'où le mode tire son nom. Pour les autres modes sphéroïdaux, les deux potentiels ϕ et ψ interviennent et correspondent à un déplacement à la fois transverse et radial. Enfin les modes purement torsionnels impliquent uniquement le potentiel χ .



Figure 1.3 Représentation du déplacement des modes de vibration sphéroïdaux d'une sphère. (En haut) Mode de respiration fondamental *l*=0 (En bas) Mode quadrupolaire fondamental *l*=2.



Figure 1.4 Représentation du déplacement du mode de vibration torsionnel d'une sphère : Fondamental l=2.

Les fréquences propres sont les solutions des équations (1.32) et (1.33), présentées dans la partie précédente, qui dépendent de $\alpha a = \omega/V_L a$ et $\beta a = \omega/V_T a$. Ainsi, la fréquence d'un mode de vibration d'une sphère est inversement proportionnelle à sa dimension caractéristique, ici son diamètre (D=2a), comme montré préalablement dans le cas à une dimension.

$$\nu_{\ell,n} = S_{\ell,n} \, \frac{V_{L,T}}{D} \tag{1.37}$$

Le facteur de proportionnalité $S_{\ell,n}$ est obtenu à partir de l'expression du déterminant donnée par les équations (1.32) et (1.33). Ainsi il varie suivant la nature du mode de vibration et le constituant de la sphère⁷. Par exemple, ce facteur $S_{\ell,n}$ est égal à 0,94 et 0,85 respectivement pour le mode de respiration $\ell=0$ et le mode quadrupolaire $\ell=2$ d'une sphère d'or libre.

1.1.3 Influence de la géométrie sur les modes de Lamb

1.1.3.i Modèle de Lamb d'un cylindre

Les calculs analytiques présentés dans la partie précédente sont facilement réalisables dans le cas de forme avec un haut degré de symétrie tel qu'une sphère, un cylindre infini ou une grande plaque. Dans ces exemples, le confinement de l'onde élastique est dans les trois directions pour la sphère, deux pour le cylindre et une seule pour la plaque. L'anisotropie de la forme du système modifie la fréquence et le type des modes de vibration. De nombreuses études théoriques^{8,9} et expérimentales^{10,11,12} ont été réalisées sur les vibrations d'objets allongés dont il est aisé de modifier le rapport d'aspect η =L/D avec L la longueur et D le diamètre du bâtonnet.

Dans le cas du mode de respiration $\ell=0$ d'un bâtonnet, le déplacement est principalement orthogonal à l'axe du bâtonnet. La fréquence de ce mode diminue par rapport à celle d'une sphère de diamètre D et tend vers le mode radial d'un cylindre infiniment long. La fréquence de ce mode peut être calculée analytiquement à partir de l'équation de Navier de façon similaire à la sphère. Pour le mode de respiration $\ell=0$ d'un cylindre infiniment long d'or, le facteur $S_{\ell,n}$ est égal à 0,76 que l'on peut comparer au cas de la sphère à 0,94. Cette différence peut s'expliquer simplement avec le modèle élastique scalaire en considérant la différence de dimensions entre les deux résonateurs : trois pour la sphère et deux pour le bâtonnet.

1.1.3.ii Fréquence propre d'un résonateur à deux dimensions

Soit un résonateur bidimensionnel, représenté en figure 1.5, où l'onde est guidée entre deux plans parallèles d'abscisses x=0 et $x=-L_1$ et deux autres plans parallèles en y=0 et $y=-L_2$.

Considérons dans un premier temps le confinement selon l'axe O_x . Une onde incidente, est exprimée selon $u_i = A \cos(\omega t - k_1 x - k_2 y)$ et se réfléchit en x=0 sur le plan selon x : $u_r = -A \cos(\omega t - k'_1 x - k'_2 y)$. Par conservation du nombre d'onde, il faut $k'_2 = k_2$ et $k'_1 = -k_1$. L'onde se réfléchit aussi en x=-L₁ donc cela impose $k_1 = n\pi/L_1$. On a une onde se propageant suivant l'axe O_y guidée par les deux plans en x=-L₁ et x=0.

$$u_{1} = u_{i} + u_{r} = A \left[\cos(\omega t - k_{1}x - k_{2}y) - \cos(\omega t - k_{1}'x - k_{2}'y) \right]$$
$$u_{1} = 2A \sin\left(\omega t - \frac{k_{1} + k_{1}'}{2}x - \frac{k_{2} + k_{2}'}{2}y\right) \sin\left(\frac{k_{1} - k_{1}'}{2}x + \frac{k_{2} - k_{2}'}{2}y\right) \quad (1.38)$$

 $u_1 = 2A\sin(\omega t - k_2 y)\sin(k_1 x)$



Figure 1.5 Propagation d'une onde guidée dans un résonateur bidimensionnel.

En considérant les deux plans parallèles y=0 et $y=-L_2$, cette onde guidée est réfléchie par le plan y=0 créant de la même manière une onde stationnaire qui doit s'annuler en $y=-L_2$:

$$u_2 = -4A\sin(k_2 y)\sin\left(\frac{n\pi}{L_1}x\right)\cos(\omega t)$$
(1.39)

Le déplacement devant être nul en y=-L₂, cela impose $k_2 = n\pi/L_2$. Les fréquences propres pour un résonateur à deux dimensions sont obtenues selon l'équation suivante.

$$f = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{n}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n}{L_2}\right)^2} \text{ avec } \frac{\omega^2}{c^2} = k^2 = k_1^2 + k_2^2$$
(1.40)

D'après l'équation (1.40), en considérant un confinement identique dans les deux directions $(L_1=L_2)$, la fréquence f du mode propre est proportionnelle au ratio de la vitesse acoustique et de la taille caractéristique du système L. Le pré-facteur du mode fondamental (n=1) obtenu d'après cette équation est $\frac{\sqrt{2}}{2} \approx 0.71$ comparable au facteur $S_{\ell,n} = 0.76$ trouvé avec l'équation de Navier dans un cylindre. La figure 1.6 montre la dépendance de la fréquence du mode de respiration $\ell=0$ avec le rapport d'aspect. Pour les grands rapports d'aspect, la fréquence tend vers la fréquence du cylindre de longueur infinie, indiquée par des pointillés noirs, et se rapproche de la fréquence d'un résonateur à deux dimensions (pointillés rouges).



Figure 1.6 Évolution de la fréquence réduite (normalisée par le rapport entre la vitesse du son longitudinale c_{L1} et le rayon) du mode de respiration l=0 d'une sphère libre en fonction de l'anisotropie de forme caractérisée par le ratio d'aspect $\eta=L/D$. La ligne en pointillés noire correspond à la fréquence du mode radial pour un cylindre infiniment long.¹³ La ligne en pointillés rouge correspond au cas du résonateur élastique à deux dimensions décrit dans cette partie. Figure modifiée et reproduite depuis l'article de A. Crut et al.¹³

1.1.3.iii Comparaison de la fréquence propre et du modèle de Lamb de résonateurs à trois et une dimension

Le raisonnement précédent, pour calculer la fréquence propre d'un résonateur bidimensionnel, peut être appliqué au cas d'un parallélépipède. De façon similaire, le pré-facteur pour le mode fondamental est $\frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0.87$, comparable au facteur $S_{\ell,n} = 0.94$ obtenu avec le modèle de Lamb pour le mode de respiration d'une sphère d'or libre. Dans le cas du mode quadrupolaire, la vitesse de l'onde acoustique transverse intervient et un pré-facteur $S_{\ell,n} = 0.85$ est utilisé dans le modèle de Lamb. En considérant un résonateur tridimensionnel, le calcul du pré-facteur ne dépend pas du type de mode ni du matériau de la particule contrairement à celui obtenu avec le modèle de Lamb. La figure 1.7 montre le bon accord entre les fréquences théoriques du mode quadrupolaire et de respiration d'une sphère d'or libre d'après le modèle de Lamb et les fréquences obtenues par l'approche simpliste du résonateur à trois dimensions.

Dans le cas du résonateur à une dimension, l'approche du modèle de Lamb à une dimension présentée avec l'équation (1.17) est similaire au calcul des fréquences propres d'un résonateur présenté ci-dessus. Ainsi, l'équation étant identique pour les deux modélisations, le pré-facteur, reliant la fréquence de vibration fondamentale au ratio de la vitesse acoustique avec la taille du système, vaut 0,5.



Figure 1.7 Évolution de la fréquence du mode quadrupolaire et de respiration en fonction de l'inverse du diamètre d'une nanoparticule d'or. Les lignes noire et rouge correspondent respectivement aux fréquences du mode quadrupolaire et de respiration en fonction du diamètre calculé avec le modèle de Lamb. Les lignes en pointillés noire et rouge correspondent respectivement aux fréquences du mode quadrupolaire et de respiration dans le cas de l'approximation d'un résonateur élastique à trois dimensions.

Dans cette partie, il a été considéré seulement l'effet de dimensionnalité (3D, 2D et 1D) du confinement sur la fréquence de vibration des modes propres. Pour les objets de forme anisotrope, par exemple les bâtonnets, il est intéressant de noter qu'il est observé aussi une levée de dégénérescence des modes de vibration du fait de la perte de symétrie. Il existe aussi une anisotropie due à la cristallinité de l'objet, car les constantes élastiques et donc les vitesses de l'onde acoustique sont différentes suivant les directions cristallographiques. Cet effet a été observé¹⁴ pour des nanoparticules d'or cristallines sur le mode quadrupolaire, qui est cinq fois dégénéré (2ℓ+1) en l'absence d'anisotropie. Il apparaît alors une levée de dégénérescence partielle du mode faisant apparaitre un mode E_g et un mode T_{2g} correspondant respectivement à une onde acoustique transverse se propageant aux vitesses v = 870 m/s et v = 1480 m/s suivant les axes cristallographiques [100] et [110].

Dans cette partie il a été montré que les modes propres vibrationnels des nano-objets ont pour origine le confinement de l'onde acoustique. Dans le cas de la sphère, le modèle de Lamb permet de calculer les fréquences de ces modes. Par ailleurs, une méthode simple pour comprendre l'effet du degré de confinement sur la fréquence des modes propre de vibration a été présentée. Dans la partie suivante, nous allons voir comment mesurer ces vibrations en utilisant la spectroscopie de diffusion inélastique de la lumière. Les différentes spectroscopies vibrationnelles utilisées dans la suite de ce manuscrit, selon le type de vibration sondée, sont présentées.

1.2 Spectroscopie vibrationnelle Raman et Brillouin

La description des modes de Lamb, décrits par le confinement de l'onde acoustique, ne nécessite pas de faire appel à la quantification de l'énergie vibrationnelle en phonon. Or, les techniques de spectroscopies de diffusion inélastique de la lumière ont d'abord été développées pour sonder l'énergie de ces phonons. Il convient dans un premier temps de présenter la notion de phonon pour pouvoir ensuite décrire les différentes techniques de spectroscopie vibrationnelle Raman, Brillouin et Raman basses fréquences.

1.2.1 Principe de la diffusion inélastique

Le processus de diffusion inélastique de la lumière a été postulé en 1923 par Smekal¹⁵. Quand la lumière traverse la matière, elle peut être absorbée, diffusée ou bien ne pas interagir. Contrairement à l'absorption, la diffusion peut avoir lieu lorsque l'énergie du photon incident ne correspond pas à l'écart énergétique entre le niveau fondamental et un état excité de la matière. Il existe deux façons de présenter la diffusion inélastique de la lumière. L'une est basée sur une description classique, l'autre sur une description quantique. Ces deux approches sont présentées ci-dessous.

1.2.1.i Diffusion inélastique : approche classique

Prenons par exemple le cas d'une molécule non linéaire constituée de N atomes. Cette molécule présente 3N degrés de liberté avec 3 translations et 3 rotations, donnant ainsi 3N-6 modes de vibration. Ils peuvent être modélisés simplement avec des boules reliées par des ressorts. Seuls les modes de vibration induisant une modification de la polarisabilité sont actifs en diffusion inélastique de la lumière¹⁶. Les modes rotationnels ne sont observables en spectroscopie Raman que si la polarisabilité de la molécule est anisotrope. Ces modes ne sont donc pas actifs pour des molécules à symétrie sphérique tel que le méthane (CH₄). Le champ électrique E interagissant avec une molécule modifie le nuage électronique et induit un moment dipolaire p.

$$p(r,t) = \alpha E(r,t)$$
(1.41)

La polarisabilité α dépend de la liaison chimique et varie au cours d'une vibration. La diffusion inélastique de la lumière provient de la variation de la polarisabilité avec les vibrations du système diffusant. Les liaisons sont considérées comme des oscillateurs harmoniques dont la coordonnée normale Q_i oscille à la fréquence v_i du mode de vibration i. Dans cette approximation, la polarisabilité α pour le mode de vibration i peut s'écrire au premier ordre :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} Q_i = \alpha_0 + \alpha'_i Q_i \tag{1.42}$$

Avec $Q_i = Q_{i0} \cos (\omega_i t + \varphi)$ et α_0 la polarisabilité à l'équilibre.

En considérant un champ électrique $E = E_0 \cos (\omega t)$, le moment dipolaire p induit peut s'écrire sous la forme suivante :

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha'_i E_0 Q_{i0} \cos((\omega + \omega_i)t + \varphi) + \frac{1}{2} \alpha'_i E_0 Q_{i0} \cos((\omega - \omega_i)t + \varphi)$$
(1.43)

$$p = p(\omega) + p(\omega + \omega_i) + p(\omega - \omega_i)$$
(1.44)

D'après l'équation (1.44), le dipôle induit est composé de trois termes correspondant respectivement au cas de la diffusion Rayleigh (oscillation à la pulsation incidente ω_0), Anti-Stokes ($\omega_0 + \omega_a$) et Stokes ($\omega_0 - \omega_a$). La diffusion d'un champ électrique incident provient du rayonnement du dipôle oscillant proportionnel à la dérivée seconde du moment dipolaire. La diffusion Raman existe uniquement si la vibration induit un changement de la polarisabilité α'_i non nul.



Figure 1.8 Représentation de la modulation du dipôle induit produit par un champ électromagnétique de pulsation ω et la vibration ω_i du système. Il en résulte 3 pulsations ω , $\omega + \omega_i$ et $\omega - \omega_i$.

1.2.1. ii Diffusion inélastique : approche quantique

Quantification de l'énergie vibrationnelle : le phonon

La lumière interagit avec la matière en polarisant le nuage électronique formant un état virtuel de très courte durée de vie. L'énergie de ce niveau dépend de l'énergie du photon incident et contrairement à l'absorption ne promeut pas un électron dans un état excité. Lorsque seul le nuage électronique est modifié, la diffusion est élastique. Mais si cette distorsion induit aussi un déplacement du noyau alors la diffusion est inélastique.

La description quantique de la diffusion prend en compte l'interaction entre photons et phonons. Tout comme la lumière avec le photon, l'énergie vibrationnelle est quantifiée. Ce quantum énergétique est appelé phonon et transporte une énergie élastique s'exprimant sous la forme d'un oscillateur harmonique. Pour une onde élastique de pulsation ω et n, un nombre quantique représentant le nombre de phonons peuplant le mode :

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \tag{1.45}$$

Phonons optiques et acoustiques

Dans un cristal, une onde élastique se propage selon une direction donnée induisant un déplacement des plans d'atomes en phase, et ce déplacement peut se faire parallèlement (figure 1.9) ou perpendiculairement à l'axe du vecteur d'onde. Il existe une onde longitudinale et deux ondes transverses. La loi de Hooke permet d'exprimer la force s'exerçant sur le plan s causée par le déplacement u des plans les plus proches :

$$F = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s)$$
(1.46)

Avec C la constante de raideur entre deux plans.



Figure 1.9 Représentation schématique du déplacement des atomes par une onde acoustique longitudinale. Les plans en pointillé correspondent aux positions des atomes à l'équilibre et les plans en traits pleins correspondant à celles des atomes à l'instant t du fait de l'onde acoustique.

Si on considère un cristal constitué de deux atomes par maille de masse différente M_1 et M_2 , on obtient deux équations du mouvement avec des déplacements respectifs u_s et v_s pour chaque type d'atome dans le plan s:

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$
(1.47)

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_s + u_{s+1} - 2v_s)$$
(1.48)

Les expressions des déplacements sont $u_s = ue^{i(ska-\omega t)}$ et $v_s = ve^{i(ska-\omega t)}$, avec a la distance entre deux plans de même atome. En substituant ces expressions dans les équations (1.47) et (1.48), on obtient le système suivant :

$$M_1 \omega^2 u = Cv(1 + e^{-ika}) - 2Cu$$
(1.49)

$$M_2 \omega^2 v = Cu(1 + e^{ika}) - 2Cv$$
(1.50)

Ce système d'équation a une solution non triviale uniquement si son déterminant est nul. Deux solutions sont obtenues dont les expressions sont données pour l'approximation du centre de la zone de Brillouin ($ka \ll 1$). Elles correspondent respectivement aux branches acoustique et optique dont les déplacements sont représentés dans la figure 1.10.

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \frac{C}{M_1 + M_2} k^2 a^2 \tag{1.51}$$

$$\omega^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$
(1.52)



Figure 1.10 (Gauche) Courbe de dispersion des phonons de CdSe (structure zinc blende)¹⁷. (Droite) Illustration du déplacement des atomes pour le mode transverse optique et acoustique de même vecteur d'onde.

Pour la vibration à la pulsation acoustique (1.51), le déplacement des atomes u_s et v_s est en phase alors que pour la pulsation optique (1.52), les deux atomes vibrent en opposition de phase.

Description de la diffusion inélastique par les phonons

La description quantique de la diffusion prend en compte l'interaction entre photons et phonons. La figure 1.11 présente les trois cas différents de diffusion. Le cas élastique, correspondant à une conservation de l'énergie du photon incident, est appelé diffusion Rayleigh. Dans le cas inélastique, les photons incidents sont annihilés pour créer des photons diffusés d'énergie et de direction différente avec création ou annihilation d'un phonon. Au cours du processus Stokes, une partie de l'énergie du photon incident est cédée au matériau pour créer un phonon. Le photon diffusé dans le cas de la diffusion anti-Stokes gagne de l'énergie via l'annihilation d'un phonon. Toutefois ce processus de diffusion inélastique Stokes est un processus statistiquement rare de l'ordre d'un photon diffusé inélastiquement pour 10⁷ photons diffusés élastiquement¹⁸.
Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.11 Représentation schématique des niveaux d'énergie mis en jeu lors d'un processus de diffusion inélastique Stokes (gauche), Anti-Stokes (droite) et élastique (centre).

A faible puissance incidente, la diffusion inélastique est un processus spontané provenant des ondes progressives élastiques dans le cas de la diffusion Brillouin et des modes vibrationnels moléculaires pour la diffusion Raman. Lors du processus de diffusion l'énergie et la quantité de mouvement sont conservées :

$$\omega_L = \omega_S + \omega_Q$$

$$\overrightarrow{k_L} = \overrightarrow{k_S} + \overrightarrow{k_Q}$$
(1.53)

Le photon incident émis par le laser de fréquence ω_L et de vecteur d'onde $\vec{k_L}$ est diffusé inélastiquement en un photon de fréquence ω_S et de vecteur d'onde $\vec{k_S}$ en créant (ou annihilant) un phonon de fréquence ω_Q et de vecteur d'onde $\vec{k_Q}$. La conservation du vecteur d'onde est ainsi représentée en figure 1.12 dans le cas général et dans le cas particulier de la configuration en rétrodiffusion.



Figure 1.12 (Gauche) Représentation schématique de la conservation du mouvement lors de la diffusion Stokes. (Droite) Diffusion Stokes en rétrodiffusion $k_{\Omega}=2k_{L}$.

Les équations (1.51) et (1.52) ont montré qu'il existe deux types de phonons, optique et acoustique, qui appartiennent à des gammes de fréquences de vibration différentes. L'étude des phonons optiques et acoustiques est donc associée à deux techniques de spectroscopie différentes, respectivement, Raman et Brillouin. Ces deux méthodes de mesure basées sur la diffusion inélastique de la lumière sont présentées dans ce qui suit.

1.2.2 Diffusion Raman

L'observation expérimentale de la diffusion Raman Stokes a été réalisée pour la première fois sur des liquides en utilisant la lumière du soleil et quelques filtres. Ces résultats ont été publiés par Sir Raman et Krishnan¹⁹ en 1928, ce qui valut à Raman le prix Nobel de physique en 1930. Au cours de la diffusion, ils ont observé une modification de la lumière incidente violette en lumière verte dont ils ont rapproché le processus à l'effet Compton²⁰ pour les électrons. La diffusion Raman, avec l'absorption infra-rouge, est aujourd'hui un processus largement utilisé pour détecter les modes vibrationnels des molécules ou des cristaux. La spectroscopie Raman est notamment utilisée pour identifier les constituants d'un échantillon grâce à son spectre caractéristique^{21,22}.

1.2.2.i Diffusion Raman et phonon optique

La spectroscopie Raman permet de sonder les phonons optiques de la matière. Les fréquences sont usuellement exprimées en nombre d'onde (unité cm⁻¹) en sachant que 1 cm⁻¹ = 30 GHz. La gamme de la spectroscopie Raman est typiquement de 100 à 4000 cm⁻¹. La vibration optique d'une liaison chimique peut être assimilée à celle d'un oscillateur harmonique dont la fréquence peut s'exprimer :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_{osc}}{M_{red}}} \tag{1.54}$$

Avec K_{osc} la raideur de la liaison, dérivant du potentiel d'interaction des forces de liaisons, et M_{red} la masse réduite du système. Ainsi, les vibrations d'atomes légers avec une grande énergie de liaison sont à haute fréquence alors que les vibrations d'atomes lourds avec une énergie de liaison faible sont à basse fréquence.

Le vecteur d'onde de la vibration sondée est fixé par la configuration de l'expérience. Il est très petit, de l'ordre de 2.10^{-2} nm⁻¹, par rapport aux bords de la zone de Brillouin, k= $2\pi/a$, de l'ordre de 5 nm⁻¹. La diffusion Raman ne permet d'observer que des vibrations proches du centre de zone. La courbe de dispersion des phonons optiques en centre de zone étant plate, la fréquence Raman ne dépend pas de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde d'excitation. La figure 1.13 donne la représentation schématique du spectre Raman en fonction de la courbe de dispersion. Ce spectre présente un pic dû à un phonon optique longitudinal.

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.13 (Gauche) Courbe schématique de dispersion des phonons optique (LO pour Longitudinal Optic) et acoustique longitudinaux (LA pour Longitudinal Acoustic). La pente du cône de lumière (ω =kc) est exagérée pour la représentation. (Droite) Représentation schématique du spectre Raman correspondant.

1.2.2.ii Population des niveaux vibrationnels

En spectroscopie Raman, seule la diffusion Stokes est habituellement mesurée car la diffusion anti-Stokes requiert que les niveaux vibrationnels soient peuplés en phonons. En effet la population de ces niveaux dépend de la température et peut être exprimée à l'aide de la statistique de Bose-Einstein. L'intensité mesurée peut ainsi être corrigée par l'expression suivante :

$$I_{Cor}(\nu) = \frac{I_{Exp}}{|\bar{n}(\nu, T) + 1|}, \bar{n} = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1}$$
(1.55)

Avec k_B la constante de Boltzmann et v le décalage fréquentiel par rapport à la longueur d'onde d'excitation qui est donc négatif dans la partie anti-Stokes du spectre.

D'après la figure 1.11, la diffusion depuis ces niveaux virtuels vers le niveau fondamental correspond à un gain énergétique du photon diffusé : Anti-Stokes. Ainsi plus la fréquence des modes de vibration observés augmente, plus l'efficacité de diffusion Anti-Stokes est faible à cause de la diminution de la population de l'état excité (équation (1.55)). A température ambiante, l'énergie thermique k_bT correspond à 25 meV soit environ 200 cm⁻¹. Une augmentation de la température favorise alors l'efficacité de diffusion Anti-Stokes. Cette propriété permet d'estimer la température en considérant le ratio Stokes et Anti-Stokes d'un pic Raman^{23,24}. Il est ainsi observé pour un même échantillon à deux températures différentes (-120°C et 80°C) sur la figure 1.14, que le ratio des pics Stokes et anti-Stokes est fortement impacté. Ces valeurs de température obtenues par l'équation de Bose sont très différentes des valeurs indiquées par la platine contrôlée en température (-190 °C et 65 °C). La température indiquée est mesurée au niveau du point froid et peut expliquer ces différences. Bien que les mesures Raman soient réalisées 30 minutes après que le palier en température soit atteint, il peut demeurer des inhomogénéités de température. La soustraction du fond de luminescence du spectre entraine aussi une incertitude sur la détermination de la température par l'équation de Bose-Einstein. Enfin, il peut exister un échauffement local de l'échantillon dû au laser bien que la puissance incidente et l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde du laser soient faibles.



Figure 1.14 Spectre Raman basses fréquences d'agrégats d'or Au₉ à -120°C (gauche) et à 80°C non corrigé par le facteur de population de la statistique de Bose. Il est observé que le ratio des pics Raman Stokes et anti-Stokes est modifié avec la température. Ces spectres seront discutés dans le chapitre 3.

1.2.3 Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin provient de l'interaction avec une onde acoustique progressive correspondant aux phonons acoustiques. La gamme des fréquences de la spectroscopie Brillouin est de l'ordre de la dizaine de Gigahertz (inférieur à 2 cm⁻¹). Contrairement aux phonons optiques intervenant dans la diffusion Raman, les phonons acoustiques sont dispersifs. La fréquence mesurée dépend du vecteur d'onde du phonon comme il est possible de le voir sur la figure 1.15C. Comme pour la diffusion Raman, seuls les phonons proches du centre de la zone Brillouin sont mesurables. La relation de dispersion dans cette zone est linéaire et la pente correspond à la vitesse du son. La fréquence Brillouin est très largement inférieure aux fréquences optiques. Ainsi on peut considérer que le module du vecteur d'onde et la fréquence de l'onde incidente et diffusée sont similaires. D'après la figure 1.15A, la conservation du vecteur d'onde peut être déterminée rapidement d'un point de vue géométrique en considérant un triangle isocèle. La fréquence Brillouin s'obtient ainsi facilement sous la forme suivante :

$$\omega_B = k_B \mathbf{V} = 2\omega_L \frac{n}{c} \,\mathbf{V} \sin\frac{\theta}{2} \tag{1.56}$$

Avec V la vitesse du phonon acoustique, c/n la vitesse de la lumière dans la matière et θ l'angle entre le vecteur d'onde de l'onde incidente k_L et de l'onde diffusé k_D .

7 LO А В 6 $\omega = kc$ kι **k**_D 5 Fréquence phonon (THz) $\theta = 180^{\circ}$ 4 **k**L **k**_D LA 3 \mathbf{k}_{Ω} 2 k_Ω 1 0 К Г Vecteur d'onde (nm⁻¹) С 700 kc II 3 600 500 Fréquence phonon (THz) Décalage Raman (cm⁻¹) LA 0,03 1 0,02 0,5 Spectre 0,01 Brillouin к_о 0 0,01 0,03 Vecteur d'onde (nm⁻¹) Intensité (u.a.)

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière

Figure 1.15 (A) (Gauche) Représentation schématique de la conservation du mouvement lors de la diffusion Stokes. (Droite) Diffusion Stokes en rétrodiffusion $k_{\Omega}=2k_{L}$. (B) Courbe schématique de dispersion des phonons optiques et acoustiques longitudinaux. La pente du cône de lumière (ω =kc) est exagérée pour la représentation. (C) (Gauche) Zoom sur le cône de lumière indiquant le vecteur d'onde k_{L} pour une excitation à 532 nm. Zoom sur la courbe de dispersion des phonons acoustiques indiquant le vecteur d'onde k_{Ω} pour une mesure en rétrodiffusion. (Droite) Représentation schématique du spectre Brillouin correspondant.

La fréquence Brillouin dépend de la longueur d'onde d'excitation et de la géométrie de collection du signal diffusé. L'équation (1.56) nous permet de voir que la fréquence Brillouin est plus grande en rétrodiffusion (θ =180°) et tend vers une valeur nulle pour θ =0°. Par ailleurs, il faut noter qu'en rétrodiffusion, les modes Brillouin transverses ne sont pas détectables et seul le mode longitudinal est observé sur les spectres.

1.2.4 Spectroscopie Raman basses fréquences

1.2.4.i Nuance Raman/Brillouin

Comme nous l'avons vu précédemment, la diffusion Raman sonde les phonons optiques, vibrations localisées à l'échelle d'une liaison moléculaire, tandis que la diffusion Brillouin est issue des ondes acoustiques progressives correspondant aux phonons acoustiques. Dans le cas des nanosphères, le confinement acoustique induit des modes de vibration de fréquence inversement proportionnelle à la taille du système comme il a été montré dans la première partie de ce chapitre avec le modèle de Lamb. Ces modes sont décrits par les propriétés mécaniques dépendantes de la vitesse du son du matériau. Cependant la taille finie du système implique une localisation de la vibration, l'onde acoustique devient stationnaire, la vitesse de propagation devient nulle comme dans le cas des phonons optiques. Les fréquences mesurées sont alors indépendantes de la configuration de l'expérience²⁵. Ainsi les vibrations de nanoparticules ont pour origine les vibrations acoustiques mais ont un caractère optique. On parle de spectroscopie Raman basses fréquences.

La fréquence du mode quadrupolaire $\ell = 2$, mode propre de plus basse fréquence, est une fréquence de coupure du système même si le mode de translation de l'objet de fréquence nulle existe toujours. Le mode quadrupolaire correspond à une vibration dont la demi-longueur d'onde acoustique est comparable à la taille du système. Il ne peut exister dans une sphère un mode dont la vibration a une demi-longueur d'onde supérieure au diamètre. Ainsi dans le cas d'une nano-sphère, le mode Brillouin observable dans le matériau massif, qui aurait une longueur bien supérieure à cette valeur limite, n'existe plus. Dans la gamme de vecteurs d'onde atteignable avec les photons visibles, la courbe de dispersion des phonons d'une nano-sphère pourrait s'apparenter à différentes droites autour des fréquences des modes propres de vibration de la particule données par le modèle de Lamb. Un exemple de courbe de dispersion et d'un spectre Raman basses fréquences est donné dans la figure 1.16 dans le cas de nano-plaquettes de CdSe. Il est observé sur le spectre le mode longitudinal optique correspondant aux vibrations CdSe et un mode acoustique confiné correspondant au mode de respiration de l'épaisseur de la nano-plaquette.

Il est intéressant de noter que des mesures Raman basses fréquences réalisées sur des particules de polystyrène dont le diamètre est trois à quatre fois supérieur à la longueur d'onde acoustique mesurable en rétrodiffusion par spectroscopie Brillouin permettent à la fois d'observer les modes de Lamb et les modes de propagation de l'onde acoustique.²⁶ En raison des diffusions multiples, le vecteur d'onde est mal défini, et ces modes de propagation sont donc observés sous la forme d'un plateau avec une fréquence de coupure. Cette dernière correspond à la fréquence Brillouin maximale du matériau massif obtenue dans la géométrie de rétrodiffusion.

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.16 (Gauche) Courbe schématique de dispersion des phonons d'une nano-plaquette de CdSe. La ligne en pointillé gris indique la courbe de dispersion du phonon acoustique longitudinal du matériau massif. La ligne rouge correspond à la fréquence du mode de respiration de l'épaisseur d'une nano-plaquette de CdSe. (Droite) Représentation schématique du spectre Raman basses fréquences de nano-plaquettes de CdSe où il est observé à la fois le phonon optique longitudinal et le mode de respiration $\ell=0$.

1.2.4.ii Règles de sélection des modes de vibration d'une nano-sphère

Les règles de sélection régissant l'observation des modes de vibration de nano-objets dépendent de leur taille par rapport à la longueur d'onde optique. Dans le cas, où l'objet présente un rayon très inférieur à la longueur d'onde, la diffusion provient principalement du processus Raman et par des considérations de symétrie avec la théorie des groupes dans le cas de la sphère^{27,28}, il peut être montré que seul deux modes sphéroïdaux sont actifs : le mode de respiration $\ell = 0$ et le quadrupolaire $\ell = 2$. De plus, la dépolarisation induite par ces modes de vibration diffère ce qui permet de les différencier. Le mode de respiration ne dépolarisée. En utilisant une source incidente polarisée linéairement (H horizontal et V vertical), et un analyseur sur le trajet de la lumière diffusée en amont du spectromètre, on peut identifier ces modes. Lorsque l'analyseur est croisé avec la polarisation incidente (configuration HV ou VH), le mode de respiration n'est plus observé tandis que l'intensité du mode quadrupolaire est inchangée par rapport au cas où le polariseur et l'analyseur sont parallèles (VV ou HH). La figure 1.17 montre l'intérêt d'une étude en polarisation croisée pour identifier le caractère respiratoire d'un mode de vibration dans le cas de nanoparticules de silicium de 12,6 nm de diamètre.

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.17 Spectres Raman basses fréquences d'assemblée de nanoparticules de silicium de 12,6 nm (collaboration B. Korgel) de diamètre avec une longueur d'excitation à 532 nm. La lumière diffusée est, dans les deux cas, analysée verticalement et la polarisation de l'onde incidente est tournée de la position horizontale (courbe noire) à la position verticale (courbe rouge). Ce type de mesure permet d'attribuer le caractère respiratoire ou quadrupolaire des modes observés en spectroscopie Raman basses fréquences.

Ces règles de sélection ne sont plus valables dans le cas des objets dont le diamètre est équivalent à la longueur d'onde optique. En effet, la diffusion ne provient plus uniquement du processus Raman mais aussi du processus Brillouin car l'onde acoustique peut partiellement se propager dans la particule de taille supérieure à la demi-longueur d'onde acoustique. Cet effet permet d'observer des modes de plus haut moment angulaire pour ces objets²⁵. La figure 1.18 montre le spectre obtenu par spectroscopie Brillouin sur une assemblée de nanoparticules de polystyrène de 385 nm de diamètre. De nombreux pics sont observés qui peuvent être interprétés par le modèle de Lamb en considérant les modes de plus haut moment angulaire. Le mode quadrupolaire n'est pas observable sur ce spectre car il est confondu avec la diffusion Rayleigh (fréquence calculée à 2,6 GHz avec le modèle de Lamb).



Figure 1.18 Spectre des modes de vibration basses fréquences d'assemblée de nanoparticules de polystyrène de 385 nm de diamètre par spectroscopie Brillouin à 647 nm. Les triangles rouges correspondent aux fréquences des modes de vibration (n,*l*) calculées par le modèle de Lamb en considérant les paramètres élastiques : VL=2400 m.s⁻¹ et VT=1200 m.s⁻¹.

On en déduit donc que la diffusion des modes de vibration des sphères a à la fois un caractère Brillouin et Raman. Ces modes sont localisés dans la sphère, leur vitesse de propagation est donc nulle et ils s'approchent d'un mode Raman. Néanmoins, la fréquence de ces modes de vibration dépend des caractéristiques élastiques du matériau les rapprochant ainsi d'un mode Brillouin. La gamme de fréquence de ces modes de vibration est intermédiaire entre la gamme classique du Brillouin et du Raman. Ces modes sont donc appelés Raman basses fréquences.

1.2.5 Diffusion inélastique résonante d'un nano-objet

La diffusion inélastique de la lumière non résonante est un processus de faible section efficace et différentes méthodes permettent d'augmenter son efficacité. On parle de Raman résonant lorsque l'excitation correspond à un niveau électronique réel, tel que par exemple la résonance plasmon dans les nanoparticules métalliques, ou l'exciton dans les semi-conducteurs. La diffusion inélastique a été mesurée avec un facteur d'exaltation de 10⁸ pour la diffusion Raman exaltée de surface (SERS)²⁹ et d'un facteur 10⁴ pour les modes Raman basses fréquences³⁰. Il faut toutefois faire correspondre la longueur d'onde de la raie laser excitatrice avec l'absorption de ces systèmes, ce qui nécessite un laser accordable.

1.2.5.i Diffusion Raman résonant : Exciton

Dans le chapitre 3, des nano-plaquettes de semi-conducteur sont étudiées. Contrairement aux sphères où le confinement est dans les trois dimensions, les plaquettes ont en première approche un confinement dans une seule direction, leur épaisseur. Les dimensions latérales de la plaquette sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et l'épaisseur inférieure à 2 nm peut être contrôlée à l'échelle d'une monocouche atomique. Les propriétés optiques des plaquettes proviennent des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. L'excitation des électrons dans la bande de conduction produit un trou de charge positive ou lacune dans la bande de valence. La paire électron trou, appelée exciton, est liée par interaction de type Coulombienne. Par analogie avec l'ion hydrogénoïde, l'exciton possède une taille définie par l'orbite des deux particules en rotation appelée rayon de Bohr :

$$a_B = \epsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \tag{1.57}$$

Avec ϵ la constante diélectrique du matériau, m_e la masse de l'électron, m^{*} la masse réduite de l'exciton et a₀=0.53Å le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Dans un cristal, l'exciton est libre de se déplacer mais lorsque la taille est réduite à des tailles de l'ordre du rayon Bohr, un confinement module les transitions électroniques et donc la réponse optique de l'objet. Sur la figure 1.19, il est présenté le spectre d'absorption de nano-plaquettes de CdSe de 5 monocouches. Trois pics d'absorption sont distingués. Le premier proche de 535 nm, correspond à l'exciton avec un trou dit « lourd » et le deuxième, autour de 570 nm, pour un « trou léger » en raison de leur masse effective différente³¹. Le dernier pic proche de 450 nm provient d'une transition dite « split-off » due à la levée de dégénérescence de la bande de valence par le couplage spin-orbite³¹. La longueur d'onde d'excitation pour la spectroscopie Raman basses fréquences est indiquée en pointillé. L'excitation ne peut être résonante avec le premier exciton car

le signal de photoluminescence des plaquettes dû à la recombinaison paires électron-trou masquerait la diffusion Raman. Néanmoins, dès que l'excitation n'est plus résonante, l'intensité du pic Raman basses fréquences correspondant au mode de respiration $\ell=0$ diminue. Un spectre Raman basses fréquences de nano-plaquettes CdSe de cinq monocouches est représenté en figure 1.19. Le fond dû à la queue de photoluminescence centrée autour de 570 nm (soit un peu moins de 1300 cm⁻¹ pour une excitation à 532 nm) est retiré et le signal de diffusion inélastique Stokes et anti-Stokes du mode de respiration est mesuré. Le mode optique longitudinal, non représenté sur le spectre, est aussi mesuré à une fréquence proche de 200 cm⁻¹ similaire à celle du matériau massif.



Figure 1.19 (Gauche) Spectre d'absorption de nano-plaquettes de CdSe de 5 monocouches avec ligands thiolés. (Droite) Spectre Raman basses fréquences, dont le fond de luminescence est retiré, avec une longueur d'onde d'excitation à 532 nm indiquée sur le spectre d'absorbance.

1.2.5.ii Diffusion Raman résonant : Plasmon de surface localisé

L'exaltation de type Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) a été observée pour la première fois en 1974 sur le signal de diffusion Raman de la pyridine déposée sur une surface rugueuse d'argent³². Le SERS permet une exaltation du signal d'un facteur 10⁶ avec deux processus principaux. Le premier est d'origine électromagnétique, dû à la résonance plasmon de surface qui augmente le champ électrique local avec l'oscillation collective des électrons de conduction de la surface d'argent³³. Le deuxième processus est de nature chimique avec un transfert de charge possible entre la surface d'argent et les molécules adsorbées à la surface³⁴. La théorie de la résonance plasmon de surface d'une nanoparticule métallique est brièvement présentée ci-dessous.

Dans le cas des nanoparticules métalliques, l'exaltation observée de l'intensité diffusée par les modes de Lamb provient du couplage des vibrations avec le plasmon de surface. Dans le modèle de Drude, un métal peut être considéré comme un réseau d'ions entouré d'un nuage électronique produisant un champ électrique moyen nul par isotropie du système. Lorsqu'un champ électrique

externe est appliqué, les électrons libres se déplacent dans la direction inverse et un champ électrique local est produit. La superposition de ces deux champs produit un champ électrique nul excepté à la surface. L'onde électrique produit une oscillation collective des électrons libres appelée plasmon qui est représentée en figure 1.20.

Fonction diélectrique d'un métal noble

La réponse à un champ électrique d'une nanoparticule métallique est caractérisée par sa fonction diélectrique selon le modèle de Drude.

$$\varepsilon^{D}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega(\omega + i\Gamma)}$$
(1.58)

Avec $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_{eff}\varepsilon_0}}$ la pulsation plasma, N le nombre d'électrons de conduction par unité de volume, m_{eff} la masse effective des électrons et Γ un terme de relaxation dû aux interactions (électron-électron, électron-phonon ...).

La constante diélectrique est une valeur complexe d'après la relation 1.58, dont il est possible par identification d'exprimer la partie réelle ε_1^D et imaginaire ε_2^D .

$$\varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2}$$
 (1.59)

$$\varepsilon_2^D(\omega) = \frac{\Gamma_0 \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \tag{1.60}$$

Ces deux expressions peuvent être approximées pour les longueurs d'onde dans le visible en considérant $\Gamma_0 \ll \omega$:

$$\varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.61}$$

$$\varepsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma_0 \tag{1.62}$$

Le modèle de Drude ne tient pas compte des transitions inter-bandes, il faut donc ajouter un second terme, prenant en compte les électrons de cœur, au terme de Drude considérant les électrons de conduction dans l'expression de la constante diélectrique.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_D(\omega) + \varepsilon_{ib}(\omega) - 1 \tag{1.63}$$

Résonance plasmon de surface

Pour les nanoparticules métalliques dont la taille est largement inférieure à la longueur d'onde optique on peut considérer l'approche quasi-statique. La particule voit un champ électrique homogène. Pour une nanoparticule métallique de constante diélectrique ε dans une matrice d'indice optique $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$, la section efficace d'absorption peut s'exprimer :

$$\sigma_{abs}(\omega) = V \frac{9\omega\varepsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$$
(1.64)

La partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 varie peu avec la fréquence et est négligeable pour les fréquences optiques ($\Gamma_0 \ll \omega$). Ainsi, l'absorption tend vers un maximum lorsque $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ correspondant à la résonance plasmon de surface. En remplaçant la partie réelle de la fonction diélectrique du métal ε_1 par l'expression 1.63, dépendant du modèle de Drude ε_1^D et de la contribution des électrons de la bande d ε_1^{ib} , la fréquence de résonance du plasmon de surface peut s'exprimer :

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\omega_{sp}) + 2\varepsilon_m}}$$
(1.65)

Cette résonance dépend principalement de l'indice de réfraction du milieu environnant et de la partie réelle de la fonction diélectrique interbande du matériau de la particule. La résonance du plasmon de surface correspond à une oscillation collective des électrons de conduction au sein de la nanoparticule se traduisant par une densité de charges périodique à sa surface (figure 1.20). Dans le cas de l'approximation quasi-statique, la résonance est indépendante de la taille de la particule. Un décalage de la résonance plasmon de surface vers les plus grandes longueurs d'onde est observé quand le diamètre augmente. Cet effet peut s'interpréter dans le cadre de l'approximation dipolaire qui prend en compte l'amortissement radiatif et les effets de retard³⁵.

Une excitation à la résonance plasmon de surface permet une exaltation de la diffusion inélastique des modes de Lamb des nanoparticules métalliques. Sur des dépôts concentrés de solutions colloïdales de nanoparticules d'or, il existe un autre type de plasmon de surface provenant du couplage électromagnétique entre nanoparticules séparées d'une faible distance. Il a été montré récemment³⁰ qu'en excitant en résonance avec ce plasmon de couplage, le signal Raman basses fréquences est exalté d'un facteur 10⁴ par rapport à une excitation à la fréquence de résonance plasmon de la nanoparticule isolée.

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.20 Représentation schématique de l'oscillation collective des électrons de la résonance plasmon de surface d'une particule métallique dans un champ électrique. (En dessous) Spectre d'extinction d'une nanoparticule d'or de 96nm de diamètre en matrice PVP. Le spectre théorique (violet) est calculé par la théorie de Mie pour une sphère d'or avec un indice environnant $n_{PVP}=1.5$. Figure reproduite depuis la thèse d'A. Girard.³⁶

1.2.6 Autres techniques de mesure pour observer les modes de vibration collective

Dans le cadre de cette thèse, les modes vibrationnels d'ensemble de nanoparticules ont été étudiés par diffusion inélastique de la lumière. Toutefois, d'autres processus physiques peuvent être utilisés pour sonder ces modes de vibrations.

1.2.6.i Spectroscopie Terahertz

Une autre spectroscopie vibrationnelle largement utilisée est la spectroscopie infrarouge basée sur le phénomène d'absorption. Les règles de sélection ne sont pas les mêmes que celles de la spectroscopie Raman. Les modes sont actifs s'ils entrainent une variation du moment dipolaire permanent. Cette technique permet donc d'avoir une étude complémentaire avec la spectroscopie Raman. Cette méthode est très utilisée pour identifier des molécules organiques par leur spectre vibrationnel optique à haute fréquence autour de 1500 cm⁻¹ soit 190 meV. La difficulté pour transférer cette technique pour les modes vibrationnels de nano-objet inférieurs à 100 cm⁻¹ (12 meV ou 3 THz) provient de la source à utiliser dans le lointain infrarouge correspondant à la gamme du Terahertz. On parle alors de spectroscopie infrarouge lointain ou spectroscopie TeraHertz. A l'heure actuelle, les études par spectroscopie Terahertz sont principalement focalisées sur la détermination de structure de protéines³⁷ ou de petits agrégats métalliques³⁸.

1.2.6.ii Spectroscopie résolue en temps

Les propriétés mécaniques de solides ont été largement étudiées par spectroscopie résolue en temps. Cette approche utilise un faisceau de pompe et un faisceau de sonde pour étudier les modes de vibrations de nanoparticules métalliques¹³. Le faisceau de pompe excite de façon sélective les électrons de conduction du métal par absorption intra-bande. Ces derniers sont chauffés et se thermalisent en quelques centaines de femtosecondes. L'énergie des électrons est ensuite transmise aux atomes par interaction électron-phonon après un temps caractéristique de l'ordre d'une picoseconde pour les métaux. L'échauffement de la particule impose une dilation qui amorce les vibrations acoustiques. Bien que dans le cas des métaux, la génération de phonons acoustiques par pulse laser provienne principalement de la thermoélasticité, il existe, de façon plus générale, d'autres mécanismes physiques tels que l'effet piézoélectrique inverse ou l'électrostriction.³⁹ Les vibrations acoustiques modulent la fonction diélectrique de l'objet. Dans une expérience de spectroscopie résolue en temps, un deuxième faisceau sonde la fonction diélectrique, en mesurant l'absorption au cours du temps, en fonction de l'intervalle de temps entre la pompe et la sonde. Ce signal présente des oscillations qui correspondent aux vibrations acoustiques. Nous pouvons observer le nano-objet chauffé se refroidir par transfert de chaleur avec son environnement sur une gamme de temps allant de quelques dizaines à quelques centaines de picosecondes. La transformée de Fourier du signal transmis est alors comparable aux mesures réalisées par diffusion inélastique de la lumière. Toutefois, en spectroscopie résolue en temps, les modes de vibration sont activés par une dilatation thermique, ce qui favorise donc l'excitation du mode de respiration qui implique un déplacement similaire. Dans le cas de la spectroscopie Raman basses fréquences, les vibrations observées ne sont pas excitées et sont à l'équilibre thermodynamique.

1.3 Outils expérimentaux Raman et Brillouin

La spectroscopie Brillouin mesure les phonons acoustiques tandis que la spectroscopie Raman sonde les phonons optiques. Phonons acoustiques et optiques ont des gammes de fréquence distinctes, et ces deux spectroscopies sont basées sur des techniques de mesures différentes. Un filtre notch et un réseau suffisent à réduire la raie laser et à séparer le signal Raman à partir de 100 cm⁻¹ de la diffusion élastique. Dans le cas du Raman basses fréquences, pour observer les vibrations de nanoparticule, il faut ajouter un filtre super notch pour pouvoir résoudre les modes jusqu'à 10 cm⁻¹. Pour mesurer les phonons acoustiques ayant une fréquence de l'ordre de la dizaine de gigahertz (\approx 1 cm⁻¹), il faut utiliser les deux cavités Fabry-Pérot d'un spectromètre Brillouin. Cette partie présente les deux spectromètres utilisés durant cette thèse.

1.3.1 Spectroscopie Raman basses fréquences : spectromètre Labram HR Evolution

Le spectromètre Labram HR Evolution est spécialement conçu pour le Raman basses fréquences. Contrairement au spectromètre Raman classique, composé d'un filtre notch, ce spectromètre comporte deux filtres super-notch (Volume Holographic Bragg Grating VHBG) pour pouvoir résoudre les modes à basses fréquences. Le principe du filtre super-notch est expliqué et comparé avec un filtre notch et un réseau surfacique. Enfin le chemin optique du spectromètre Labram est détaillé.

1.3.1.i Principe des filtres super notch

Les filtres super notch (Volume Holographic Bragg Grating VHBG) sont des réseaux en volume et comme les réseaux de surface, le faisceau incident est diffracté en réflexion uniquement si les conditions de Bragg sont vérifiées.

$$\vec{k_i} - \vec{k_d} = \vec{G} \tag{1.66}$$

Avec $|\vec{k_l}| = |\vec{k_d}| = \frac{2\pi n}{\lambda}$ les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffractée et $|\vec{G}| = \frac{2\pi}{\Lambda}$ le vecteur d'onde du réseau possédant un pas Λ . Le réseau correspond à une perturbation périodique de l'indice de réfraction avec n_0 l'indice moyen et n_1 le terme de modulation : $n(\vec{r}) = n_0 + n_1 \sin(\vec{G} \cdot \vec{r})$

La figure 1.21 présente le cas d'un réseau en volume, d'épaisseur D, non incliné avec une onde incidente arrivant avec l'angle θ . Pour qu'il y ait une raie de diffraction à la longueur d'onde λ_B , il faut donc, d'après les conditions de Bragg : $\lambda_B = 2 n \Lambda \cos\theta$. Dans le cas du spectromètre Labram HR Evolution, le signal diffusé de l'échantillon est collecté en rétrodiffusion et arrive avec un angle d'incidence α sur le filtre super-notch. Ainsi, la diffusion élastique est diffractée en réflexion et la diffusion inélastique à basses fréquences est transmise.



Figure 1.21 Représentation schématique du principe d'un filtre super Notch.

L'efficacité de diffraction η correspond au ratio de l'intensité de la lumière diffracté par rapport à l'intensité de la lumière incidente. Dans les conditions de Bragg, cette efficacité vaut :

$$\eta_B = \tanh^2 \left(\frac{\pi n_1 D}{\lambda_B \cos \theta} \right) \tag{1.67}$$

Pour une longueur d'onde légèrement différente de celle des conditions de Bragg l'efficacité peut être approximée par :

$$\eta_{\lambda} = \eta_B \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\lambda_B - \lambda}{\Delta \lambda} \right) \tag{1.68}$$

Avec $\Delta\lambda$ la déviation de longueur d'onde correspondant au premier zéro du sinus cardinal.

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2n \cos \theta \ D}$$

La figure 1.22 représente la sélectivité des filtres super notch en fonction de la longueur d'onde. Cette sélectivité en longueur d'onde diffractée permet de suffisamment atténuer le signal élastique et d'observer la diffusion inélastique à partir de seulement 5-10 cm⁻¹.



Figure 1.22 Représentation de la sélectivité en longueur d'onde d'un filtre holographique volumique. Pour une onde incidente de longueur d'onde λ_b , l'efficacité de diffraction est maximale (normalisé par η). Le filtre pour la longueur d'onde 532 nm considéré présente les caractéristiques suivantes : épaisseur 3 mm, indice 1,5, angle d'incidence du faisceau $\theta=45^{\circ}$.

1.3.1.ii Comparaison des filtres super notch avec un réseau de surface

Contrairement au réseau de surface, les conditions de Bragg pour le réseau en volume sont plus strictes. En effet, la condition pour un réseau de surface est satisfaite à différents ordres de diffraction, de longueurs d'onde et d'angles incidents.

$$k_i \sin\theta_i + k_d \sin\theta_d = mG = m\frac{2\pi}{\Lambda}$$
(1.69)

Pour les réseaux holographiques volumiques, il n'existe qu'une seule longueur d'onde pour un angle incident θ_i vérifiant les conditions de Bragg.

$$k_i \sin\theta_i + k_d \sin\theta_d = G_{\parallel} \tag{1.70}$$

$$k_i \cos\theta_i + k_d \cos\theta_d = G_\perp \tag{1.71}$$

Si le filtre tend vers une épaisseur D nulle, cela correspond à un réseau de surface. A partir, de l'équation de la sélectivité en longueur d'onde d'un filtre super notch (1.68), il est observé que pour une épaisseur D nulle, le réseau ne présente pas de sélectivité en longueur d'onde pour la diffraction. Une conclusion similaire peut être obtenue avec la sélectivité angulaire.

La figure 1.23 montre la comparaison de la transmission d'un filtre super notch (Ondax Sure-Block) avec celle d'un filtre passe bande (Semrock LP02-644RE) composé d'une superposition de couches minces d'indice optique différents. Les filtres holographiques présentent deux principaux avantages par rapport à un filtre notch. La largeur de coupure est dix fois plus petite du côté de la diffusion Stokes. Il est possible de mesurer un signal de diffusion inélastique à partir de 10 cm⁻¹. Le deuxième avantage d'un filtre super notch est de pouvoir aussi mesurer la diffusion inélastique anti-Stokes qui est importante dans la gamme basses fréquences. Le filtre super notch présente une plus faible densité optique en revanche. Dans le spectromètre Labram, pour réduire suffisamment le signal de diffusion élastique, deux filtres holographiques en série sont utilisés.



Ondax SureBlock[™] vs. Semrock RazorEdge

Figure 1.23 Comparaison de la transmission d'un filtre passe bande composé d'une superposition de couches minces (courbe bleue) et d'un réseau holographique volumique ONDAX (courbe rouge). Les filtres super-notch permettent d'observer simultanément le côté Stokes et anti-Stokes du spectre à partir de seulement 10 cm⁻¹, soit dix fois plus près qu'avec un filtre notch. Figure reproduite depuis le site web du constructeur ONDAX.

1.3.1.iii Chemin optique spectromètre Labram

L'excitation laser est contrôlée en puissance avec une roue de densité (OD figure 1.24) et son état de polarisation est fixé par la source laser et peut être modifiée par une lame demi-onde. Le faisceau arrive avec un certain angle sur un filtre notch pour être complètement réfléchi jusqu'au microscope. Ce filtre permet d'éliminer les possibles raies parasites de l'excitation. Le faisceau laser incident est focalisé sur l'échantillon avec un objectif de microscope. Le signal Raman est collecté en rétrodiffusion par ce même objectif. Le faisceau est alors transmis au travers du filtre Notch. Le miroir M5 renvoi le faisceau dans les filtres super notch (Volume Holographic Bragg Grating VHBG). Deux sources d'excitation sont disponibles à 532 nm et 660 nm mais il faut alors changer le filtre notch et les deux filtres super notch qui ne sont efficaces que pour une seule longueur d'onde. Le miroir M6 renvoie le faisceau vers le monochromateur de type Czerny Turner

non visible sur la figure 1.24. Il est composé de deux miroirs paraboliques de distance focale 800 mm et d'un réseau de 600 ou 1800 traits/mm suivant la résolution souhaitée (respectivement autour de 2 et 0,4 cm⁻¹). Le premier ordre diffracté est focalisé sur un détecteur CCD refroidi. Il s'agit d'une acquisition multicanale contrairement aux méthodes antérieures utilisant plusieurs monochromateurs en série. Auparavant ces mesures ne pouvaient ainsi s'effectuer qu'avec un Dilor Z40 correspondant à un quintuple monochromateur. Dans un tel système, l'angle de tous les réseaux est modifié de façon simultanée pour sélectionner une longueur d'onde pas à pas. Les temps d'acquisition sont alors beaucoup plus longs mais cette méthode présente l'avantage de fonctionner à plusieurs longueurs d'onde et de travailler à très basses fréquences sans aucun filtre.



Figure 1.24 Représentation schématique du chemin optique de l'excitation laser (vert) et du faisceau rétrodiffusé (rouge) du Labram HR Evolution. (M) miroir, (OD) densité optique, (L) lentille, (H) trou confocal, (VHBG) filtres super Notch.

1.3.2 Spectroscopie Brillouin : spectromètre Tandem Fabry-Pérot

1.3.2.i Principe de la cavité Fabry-Pérot

La spectroscopie Brillouin ne peut pas être effectuée avec les mêmes instruments que la spectroscopie Raman car le décalage en fréquence par les phonons acoustiques est de l'ordre de la dizaine de GHz. Pour atteindre cette gamme de fréquence, la spectroscopie Brillouin est basée sur l'utilisation de cavités Fabry-Pérot composés de deux miroirs plans parallèles séparés d'une distance optique L_1 . Cette cavité ne transmet que certaines longueurs d'onde selon la relation :

$$T = \frac{\tau_0}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \sin^2(2\pi \frac{L_1}{\lambda})}$$
(1.72)

Avec $\tau_0 < 1$ représentant les pertes dans le système et F la finesse dépendant de l'erreur de planéité $\frac{\lambda}{p}$ et de la réflectivité R des miroirs principalement : $F = \left[\frac{(1-R)^2}{R\pi^2} + \frac{4}{p^2}\right]^{\frac{-1}{2}}$.⁴⁰ Les miroirs sont optimisés pour une gamme de longueur d'onde (vert 532 nm et rouge 647-660 nm) avec une réflectivité de l'ordre de 95% ce qui donne une finesse de 60.

Ainsi pour une cavité de longueur L_1 , seules les longueurs d'onde vérifiant la relation suivante sont transmises :

$$L_1 = \frac{1}{2}p\lambda \tag{1.73}$$

Avec p un entier.

La finesse est aussi reliée au ratio de l'intervalle spectral libre $\Delta\lambda$ et de la largeur à mi-hauteur du pic de transmission $\delta\lambda$: $F = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}$. L'intervalle spectral libre correspond à l'espacement entre deux pics de transmission de la cavité. Il s'exprime selon la relation suivante :

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2L_1} \tag{1.74}$$

Ces deux quantités sont indiquées sur la figure 1.25 représentant la transmission d'une cavité Fabry-Pérot et le cas du tandem pour la spectroscopie Brillouin dont il est discuté dans la partie suivante.



Figure 1.25 Spectre de transmission de la cavité Fabry-Pérot FP1, FP2 et du tandem. En tandem, les ordres supérieurs sont presque totalement supprimés. Figure reproduite depuis le manuel d'utilisation.⁴¹

1.3.2.ii Cavité Fabry-Pérot et spectroscopie Brillouin

Pour effectuer des mesures de spectroscopie Brillouin, la longueur de la cavité est modifiée pour mesurer les différentes longueurs d'onde transmises. Pour une longueur donnée, l'intensité consiste en la somme de toutes les longueurs d'onde qui vérifient la relation (1.73). L'interprétation n'est alors possible que si le spectre est inférieur à l'intervalle spectral libre. Cependant, augmenter $\Delta\lambda$, revient à augmenter la largeur des pics de transmission $\delta\lambda$ et donc diminuer la résolution. En effet, ces deux paramètres sont reliés à la finesse F. Elle provient de la qualité des miroirs et ne peut excéder une valeur de l'ordre de la centaine. Pour éviter cela, il faut alors utiliser deux cavités Fabry-Pérot en série de longueurs légèrement différentes.

Dans la figure 1.25, deux cavités de longueur L₁ et L₂ sont réglées de manière à transmettre la même longueur d'onde à l'ordre n. La lumière transmise doit vérifier à la fois les conditions suivantes : L₁=p $\lambda/2$ et L₂=q $\lambda/2$. Ainsi, les pics de transmission d'ordre supérieur ou inférieur ne correspondent pas entre les deux cavités. La transmission n'étant pas parfaitement nulle en de hors des pics de transmission des cavités, il reste de petits signaux. Pour sélectionner une longueur d'onde, il est nécessaire de scanner simultanément les deux cavités Fabry-Pérot avec un déplacement de dL₁ et dL₂ vérifiant : $\frac{dL_1}{dL_2} = \frac{L_1}{L_2}$. En spectroscopie Brillouin, le balayage de la longueur des cavités est choisi de façon à être légèrement inférieur à l'intervalle spectral libre pour ne pas mesurer ces signaux intenses par rapport à la diffusion inélastique.

1.3.2.iii Cavité Fabry-Pérot et spectroscopie Brillouin

La géométrie du spectromètre Brillouin commercialisé par J. Sandercock est basée sur deux cavités Fabry-Pérot positionnées sur un seul déplacement. La première cavité est selon la direction de translation avec un miroir fixe et l'autre sur la platine de déplacement avec une distance L_1 . La deuxième cavité présente un angle θ avec la direction de déplacement dont un miroir est fixe et l'autre sur la platine avec une distance $L_2=L_1 \cos\theta$. La disposition des deux cavités FP1 et FP2 est observable sur la figure 1.26. La technologie du déplacement des miroirs est novatrice avec une platine de déplacement reposant sur des parallélogrammes déformables. Les larges déplacements modifiant l'intervalle spectral libre sont réalisés avec une vis micrométrique alors que le scan en longueur d'onde est régi par des transducteurs piézoélectriques agissant sur les parallélogrammes déformables. Une boucle de rétroaction mesurant l'espace entre les deux miroirs est réalisée par un transducteur capacitif présentant l'avantage d'une faible dépendance aux dilatations thermiques et une réponse linéaire. Les deux cavités reposent sur une isolation dynamique du montage optique car une variation de quelques angströms lors du balayage des miroirs détériorerait le spectre.



Figure 1.26 Schéma du balayage des deux cavités Fabry-Pérot avec une seule platine de déplacement. Figure reproduite depuis le manuel d'utilisation.⁴¹

La résolution des spectres Brillouin dépend de l'intervalle spectral libre choisi et du nombre de points d'acquisition (1024, 512 et 256) lors du balayage des deux cavités. Le nombre de points peut être diminué au détriment de la résolution, pour une acquisition plus rapide. La vitesse de balayage est presque quatre fois plus rapide avec 256 points par rapport à une mesure avec 1024 points.

1.3.2.iii Chemin optique du spectromètre Tandem Fabry-Pérot

Le chemin optique dans le tandem Fabry-Pérot est décrit dans la figure 1.27. Le signal diffusé est focalisé dans le trou P1 en respectant l'ouverture numérique du spectromètre. La lentille pour focaliser doit avoir une distance focale autour de 18 fois le diamètre du faisceau pour respecter l'ouverture numérique. La lentille collimate le faisceau qui passe une première fois dans FP1 puis est réfléchi par le miroir M3 pour traverser une première fois FP2. Le faisceau est réfléchi parallèlement vers le bas pour traverser une deuxième fois FP2 et FP1. Le faisceau étant plus bas, il passe sous le miroir M1 et la lentille L1 focalise le faisceau sur le miroir M4 pour auto-collimation. Le faisceau repasse une troisième fois à travers FP1 et FP2. Le prisme PR2 joue le rôle de filtre passe-bande et la lentille L2 focalise dans le trou avant le détecteur.

Les blocs de verre G1 et G2 permettent de dévier les faisceaux lorsque le spectromètre est en mode alignement. Dans ce mode, devant chaque cavité FP1 et FP2 est placée une lame séparatrice permettant d'observer de façon indépendante la réflectivité de chaque cavité sur le détecteur. Quand une cavité est bien alignée, la transmission d'une longueur d'onde est optimale, ce qui se traduit par un creux dans la réflectivité.

Chapitre 1 : Principe de l'étude des modes propres vibrationnels de nano-objets par diffusion inélastique de la lumière



Figure 1.27 Principe du trajet optique dans le tandem Fabry-Pérot. Les faisceaux avec la flèche rouge, bleu et rose correspondent respectivement au premier, deuxième et troisième passage à travers les deux cavités FP1 et FP2. Figure reproduite depuis le manuel d'utilisation.⁴¹

1.4 Conclusion

Les modes Raman basses fréquences ou mode de Lamb proviennent du confinement d'onde acoustique dans le nano-objet. Il a été montré que quel que soit la dimensionnalité du confinement, la fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la taille caractéristique de l'objet. Ces modes dépendent aussi des propriétés mécaniques de matériau constitutif. Dans ce chapitre, nous avons considéré une sphère libre mais nous verrons dans le chapitre 2 que les conditions aux limites imposées par l'environnement modifient aussi la fréquence et l'amortissement des modes de vibration.

Dans cette thèse, les modes de Lamb sont étudiés par diffusion inélastique de la lumière imposant des règles de sélection qui limitent l'observation aux modes quadrupolaire et de respiration. Suivant la gamme de fréquence à considérer, le principe de réjection de la diffusion élastique diffère. Ainsi, l'étude des modes de vibration de nano-objet a été réalisée soit à l'aide d'un tandem Fabry-Pérot, normalement utilisé en spectroscopie Brillouin, soit avec un spectromètre Raman comportant des filtres holographiques de Bragg permettant d'avoir accès aux basses fréquences.

Bibliographie

- (1) Royer, D.; Dieulesaint, E.; Gennes, P.-G. de. Ondes élastiques dans les solides. Tome *I*; Masson: Paris, 1996.
- (2) Lamb, H. On the Vibrations of an Elastic Sphere. *Proc. Lond. Math. Soc.* **1881**, *s1-13* (1), 189–212. https://doi.org/10.1112/plms/s1-13.1.189.
- (3) Augustus Love. A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity. **1892**, *1*. https://doi.org/10.1038/105511a0.
- (4) Eringen, A. C.; Suhubi, E. S. *Elastodynamics. 2: Linear Theory*; Acad. Pr: New York, 1975.
- Murray, D. B.; Saviot, L. Phonons in an Inhomogeneous Continuum: Vibrations of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, 69 (9), 1–9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094305.
- (6) Saviot, L.; Murray, D. B.; de Lucas, M. del C. M. Vibrations of Free and Embedded Anisotropic Elastic Spheres: Application to Low-Frequency Raman Scattering of Silicon Nanoparticles in Silica. *Phys. Rev. B* 2004, 69 (11), 113402. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.113402.
- (7) Sirotkin, S. Low Frequency Modes from Small Nanoparticles (Metal Nanocrystals) to Large Nanospheres (Viruses): An Inelastic Light Scattering Study. Theses, Université Claude Bernard - Lyon I, 2010.
- (8) Hu, M.; Wang, X.; Hartland, G. V.; Mulvaney, P.; Juste, J. P.; Sader, J. E. Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating: Theoretical and Experimental Analysis. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (48), 14925–14933. https://doi.org/10.1021/ja037443y.
- (9) Crut, A.; Maioli, P.; Fattia, N. Del; Vallée, F. Anisotropy Effects on the Time-Resolved Spectroscopy of the Acoustic Vibrations of Nanoobjects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, No. 11, 5882–5888. https://doi.org/10.1039/b911746f.
- (10) Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Mlayah, A.; Murray, D. B.; Saviot, L. Surface Plasmons and Vibrations of Self-Assembled Silver Nanocolumns. *Nano Lett.* 2006. https://doi.org/10.1021/nl061237h.
- (11) Large, N.; Saviot, L.; Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Arbouet, A.; Langot, P.; Mlayah, A.; Aizpurua, J. Acousto-Plasmonic Hot Spots in Metallic Nano-Objects. *Nano Lett.* 2009. https://doi.org/10.1021/n1901918a.
- (12) Van Dijk, M. A.; Lippitz, M.; Orrit, M. Detection of Acoustic Oscillations of Single Gold Nanospheres by Time-Resolved Interferometry. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95 (26). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.267406.

- (13) Crut, A.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Acoustic Vibrations of Metal Nano-Objects: Time-Domain Investigations. *Phys. Rep.* 2015, 549, 1–43. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.09.004.
- (14) Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Adichtchev, S.; Murray, D. B.; Mermet, A.; Duval, E.; Pileni, M. P. Probing Atomic Ordering and Multiple Twinning in Metal Nanocrystals through Their Vibrations. *Proc Natl Acad Sci USA* **2008**, *105* (39), 14784– 14789. https://doi.org/10.1073/pnas.0803748105.
- (15) Smekal, A. Zur Quantentheorie Der Streuung Und Dispersion. *Naturwissenschaften* **1928**, *16* (31), 612–613.
- (16) Albrecht, A. C. On the Theory of Raman Intensities. J. Chem. Phys. **1961**, 34 (5), 1476–1484. https://doi.org/10.1063/1.1701032.
- (17) Deligoz, E.; Colakoglu, K.; Ciftci, Y. Elastic, Electronic, and Lattice Dynamical Properties of CdS, CdSe, and CdTe. *Phys. B Condens. Matter* 2006, 373 (1), 124– 130. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.11.099.
- (18) Damzen, M.; Vlad, V.; Mocofanescu, A.; Babin, V. Stimulated Brillouin Scattering: Fundamentals and Applications; CRC press, 2003.
- (19) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, *121* (3048), 501–502. https://doi.org/10.1038/121501c0.
- (20) Krishnan, R. S.; Shankar, R. K. Raman Effect: History of the Discovery. J. Raman Spectrosc. **1981**. https://doi.org/10.1002/jrs.1250100103.
- (21) Hakonen, A.; Andersson, P. O.; Stenbæk Schmidt, M.; Rindzevicius, T.; Käll, M. Explosive and Chemical Threat Detection by Surface-Enhanced Raman Scattering: A Review. Anal. Chim. Acta 2015, 893, 1–13. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.010.
- (22) Doty, K. C.; Muro, C. K.; Bueno, J.; Halámková, L.; Lednev, I. K. What Can Raman Spectroscopy Do for Criminalistics?: What Can Raman Spectroscopy Do for Criminalistics? *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47* (1), 39–50. https://doi.org/10.1002/jrs.4826.
- (23) Xie, X.; Cahill, D. G. Thermometry of Plasmonic Nanostructures by Anti-S Tokes Electronic Raman Scattering. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (18). https://doi.org/10.1063/1.4966289.
- (24) Carattino, A.; Caldarola, M.; Orrit, M. Gold Nanoparticles as Absolute Nanothermometers. *Nano Lett.* 2018, 18 (2), 874–880. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04145.
- (25) Still, T.; Mattarelli, M.; Kiefer, D.; Fytas, G.; Montagna, M. Eigenvibrations of Submicrometer Colloidal Spheres. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1 (16), 2440–2444. https://doi.org/10.1021/jz100774b.
- (26) Cheng, W.; Wang, J. J.; Jonas, U.; Steffen, W.; Fytas, G.; Penciu, R. S.; Economou, E. N. The Spectrum of Vibration Modes in Soft Opals. J. Chem. Phys. 2005, 123 (12), 121104. https://doi.org/10.1063/1.2046607.
- (27) Duval, E. Far-Infrared and Raman Vibrational Transitions of a Solid Sphere: Selection Rules. *Phys. Rev. B* 1992, *46* (9).

- (28) Montagna, M.; Dusi, R. Raman Scattering from Small Spherical Particles. *Phys. Rev.* B 1995, 52 (14), 10080–10089. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10080.
- (29) Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Duyne, R. P. Van. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Anal Chem 2005, 15 (2), 339–346. https://doi.org/10.1007/s12045-010-0016-6.
- (30) Girard, A.; Gehan, H.; Crut, A.; Mermet, A.; Saviot, L.; Margueritat, J. Mechanical Coupling in Gold Nanoparticles Supermolecules Revealed by Plasmon-Enhanced Ultralow Frequency Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 2016, *16* (6), 3843–3849. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01314.
- (31) Tessier, M. D. Synthesis and Optical Properties of Colloidal Nanoplatelets, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- (32) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* 1974. https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1.
- (33) Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoint, P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. J. Phys. Chem. C 2007. https://doi.org/10.1021/jp0687908.
- (34) Kambhampati, P.; Child, C. M.; Foster, M. C.; Campion, A. On the Chemical Mechanism of Surface Enhanced Raman Scattering: Experiment and Theory. J. Chem. Phys. 1998. https://doi.org/10.1063/1.475909.
- (35) Brechignac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M. Les Nanosciences Tome2. Nanomatériaux et Nanochimie; Belin, Ed.; 2012.
- (36) Girard, A. Acoustic Confinement in Metallic and Semiconducting Nanostructures Studied by Low Frequency Raman Spectroscopy. Theses, Université de Lyon, 2016.
- (37) Xu, J.; Plaxco, K. W.; Allen, S. J. Probing the Collective Vibrational Dynamics of a Protein in Liquid Water by Terahertz Absorption Spectroscopy. *Protein Sci.* 2006, 15
 (5), 1175–1181. https://doi.org/10.1110/ps.062073506.
- (38) Alvino, J. F.; Bennett, T.; Anderson, D.; Donoeva, B.; Ovoshchnikov, D.; Adnan, R. H.; Appadoo, D.; Golovko, V.; Andersson, G.; Metha, G. F. Far-Infrared Absorption Spectra of Synthetically-Prepared, Ligated Metal Clusters with Au6, Au8, Au9 and Au6Pd Metal Cores. *RSC Adv.* 2013, 3 (44), 22140. https://doi.org/10.1039/c3ra44803g.
- (39) Ruello, P.; Gusev, V. E. Physical Mechanisms of Coherent Acoustic Phonons Generation by Ultrafast Laser Action. *Ultrasonics* 2015, 56, 21–35. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.06.004.
- (40) Denker, C.; Tritschler, A. Measuring and Maintaining the Plate Parallelism of Fabry-Pérot Etalons. *Publ. Astron. Soc. Pac.* **2005**, *117* (838), 1435.
- (41) Sandercock, J. R. Operator Manual "Tandem Fabry-Pérot Interferometer." *JRS Sci Instrum* **1999**.

Chapitre 2

Effets environnementaux sur les modes de vibration de nanoparticules 2

Effet environnementaux sur les modes de vibration de nanoparticules

2.1 Impact de l'environnement sur les modes de vibration d'une nanoparticule

- 2.1.1 Impédance et facteur de transmission
- 2.1.2 Impédance acoustique et vibrations des modes propres de nanoparticules

2.2 Taille finie de la coquille : Modèle cœur-coquille

- 2.2.1 Principe théorique du modèle cœur coquille
- 2.2.2 Modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille Ag@SiO2 avec fort désaccord d'impédance acoustique
- 2.2.3 Modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille CdSe@CdS avec impédances acoustiques similaires
- 2.2.4 Commentaires sur l'approche cœur coquille pour interpréter l'effet des ligands

2.3 Modèle de l'effet de masse inertielle

- 2.3.1 Théorie
- 2.3.2 Confrontation de l'approche cœur coquille et de l'approche effet de masse pour des petites nano-sphères semi-conductrices
- 2.3.3 Mesure de l'effet de masse sur nano-plaquettes semi-conductrices
- 2.3.4 Phonons optiques ou phonons acoustiques

2.4 Conclusion

Ce chapitre présente les deux principaux modèles permettant de prendre en compte les effets de l'environnement sur les vibrations d'une nanoparticule. L'impédance acoustique est tout d'abord définie pour permettre d'introduire les différents types de couplage possibles entre les modes de vibration d'un objet et son environnement. L'effet du désaccord d'impédance est ensuite appliqué au cas d'un système cœur-coquille. Le modèle cœur coquille est tout d'abord décrit et une étude théorique sur la modification de la fréquence du mode de respiration du cœur est réalisée. Le deuxième modèle considère l'effet de masse inertielle dû à la présence de ligands à la surface des nano-objets colloïdaux. Cette dernière approche est comparée à des mesures expérimentales de l'évolution du mode de respiration de nano-plaquettes semi-conductrices en fonction de la nature des ligands. Finalement, une comparaison du modèle cœur-coquille et du modèle de masse inertielle est proposée pour interpréter l'effet des ligands.

2.1 Impact de l'environnement sur les modes de vibration de nanoparticules

2.1.1 Impédance et facteur de transmission

Le coefficient de transmission d'une onde à travers une interface peut être calculé à l'aide des impédances des deux milieux. L'impédance est donc une notion clé pour quantifier le couplage mécanique entre deux milieux. Dans un premier temps je considère le cas de l'impédance électrique pour finalement introduire l'impédance acoustique.

2.1.1.i Définition de l'impédance, analogie électrique

Considérons la propagation d'un signal électrique dans un câble coaxial constitué d'un fil de cuivre et d'une tresse cylindrique séparés par un isolant (figure 2.1.a). Pour une même position selon l'axe du fil, chaque conducteur est traversé par un courant de même intensité mais de sens opposé. Le câble est caractérisé par une capacité linéique (C) et une inductance linéique (L) tel que schématisé sur la figure 2.1.B.



Figure 2.1 (A) Photo d'un câble coaxial. (B) Représentation du schéma électrique équivalent d'un câble coaxial caractérisé par une inductance et capacité linéique.

La variation de la différence de potentiel liée à l'inductance et la variation de l'intensité liée au condensateur s'exprime en fonction des dérivés partielles du courant et de la tension :

$$\frac{\partial U}{\partial x} + L \frac{\partial I}{\partial t} = 0 \tag{2.1}$$

$$\frac{\partial l}{\partial x} + C \frac{\partial U}{\partial t} = 0$$
(2.2)

En combinant ces deux équations, on obtient les équations de propagation de la tension et du courant à la vitesse $V = \frac{1}{\sqrt{LC}}$:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \mathrm{LC} \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \tag{2.3}$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} = \mathrm{LC} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \tag{2.4}$$

Dont les solutions sont de la forme :

$$U(x,t) = A \exp i(\omega t - kx) + B \exp i(\omega t + kx)$$
(2.5)

$$I(x,t) = \sqrt{\frac{C}{L}} \left[A \exp i(\omega t - kx) - B \exp i(\omega t + kx) \right]$$
(2.6)

L'impédance électrique Z_{elec} du câble coaxial s'exprime de la façon suivante :

$$Z_{elec} = U/I = \sqrt{L/C}$$
(2.7)

Pour une onde se propageant selon l'axe x décroissant, le changement du vecteur d'onde en -k implique $U = -Z_{elec}$ I.

Soit un câble coaxial semi-infini entre $x = -\infty$ et x=0. En x=0, le câble est relié à un appareil électrique d'impédance Z_{app} . Un générateur produit une onde électrique en x = $-\infty$ se propageant dans le câble et qui est partiellement réfléchie en x=0. Le coefficient de réflexion r=B/A est déterminé à partir des expressions de continuité de la tension et de l'intensité en x=0 entre le câble et l'appareil :

$$U(0,t) = Z_{app} I(0,t)$$

$$A \exp i(\omega t) + B \exp i(\omega t) = Z_{app} \left[\frac{1}{Z_{elec}} A \exp i(\omega t) - \frac{1}{Z_{elec}} B \exp i(\omega t)\right]$$

$$r_{U} = \frac{B}{A} = \frac{Z_{app} - Z_{elec}}{Z_{app} + Z_{elec}}$$
(2.8)

Une expression similaire à celle de la tension peut être obtenue pour le coefficient de réflexion r_I de l'intensité. Les coefficients de réflexion R_{elec} et de transmission T_{elec} de la puissance électrique $P_{elec} = U.I$ sont ainsi obtenus :

$$R_{elec} = \left(\frac{Z_{app} - Z_{elec}}{Z_{app} + Z_{elec}}\right)^2 \tag{2.9}$$

$$T_{elec} = 1 - R_{elec} = \frac{4 Z_{app} Z_{elec}}{(Z_{app} + Z_{elec})^2}$$
(2.10)

A partir de l'équation 2.9, on peut donc conclure qu'il n'y pas de puissance transmise pour un circuit ouvert ($Z_{app} = \infty$). Pour ne pas avoir de réflexion (R = 0), il faut que les deux impédances électriques soient équivalentes $Z_{app} = Z_{elec}$. Ainsi, pour transmettre efficacement le signal électrique il est nécessaire d'adapter les impédances.

2.1.1.ii L'impédance acoustique

Les équations obtenues dans le cas de l'onde acoustique sont analogues à celles obtenues pour le câble coaxial. Ainsi par analogie avec le cas électrique, la différence de potentiel (U) peut être associée à la surpression (δp) et l'intensité du courant (I) à la vitesse locale (v). Une onde acoustique est une succession de compressions et détentes dans un matériau de densité ρ_0 . En un point d'abscisse x donnée, la pression p est ainsi modifiée au cours du temps. Le déplacement u et la pression p sont reliés par le coefficient de compressibilité χ permettant d'exprimer l'équation de propagation de l'onde acoustique comme :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = V^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \text{ avec } V = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \chi}}$$
(2.11)

Ainsi l'impédance acoustique Z_{Acous} peut-être définie comme :

$$Z_{Acous} = \frac{\delta p}{v} = \sqrt{\frac{\rho_0}{\chi}} = \rho_0 c \tag{2.12}$$

2.1.1.iii Transmission d'une onde acoustique à l'interface

A l'interface entre deux milieux, deux conditions sont imposées à la propagation de l'onde acoustique. Il y a continuité des déplacements et des surpressions acoustiques de part et d'autre de la frontière. Ces relations ne peuvent pas être vérifiées en considérant uniquement l'onde incidente et l'onde transmise. Il est nécessaire d'introduire une onde qui se réfléchit. Le facteur de transmission de la puissance acoustique s'exprime en fonction du ratio d'impédance acoustique Z_2/Z_1 de la manière suivante :

$$T = \frac{4 Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$
(2.13)

L'évolution de ce facteur de transmission en fonction de l'impédance des milieux est représentée sur la figure 2.2.



Figure 2.2 Facteur de transmission de la puissance acoustique en fonction du ratio Z2/Z1 d'impédance acoustique des deux milieux à l'interface.

La figure 2.2 montre qu'il existe deux cas limites :

- Le milieu 1 et le milieu 2 ont la même impédance acoustique (Z1=Z2). L'onde acoustique est totalement transmise et se propage indifféremment dans les deux milieux. Il n'y a pas de confinement de l'onde acoustique dans le milieu 1.
- Le milieu 1 et le milieu 2 ont des impédances acoustiques très différentes (Z1>>Z2 ou Z2>>Z1). L'onde acoustique ne peut plus se propager et reste confinée dans le milieu 1.

2.1.2 Impédance acoustique et vibration des modes propres de nanoparticules

2.1.2.i Amortissement des modes de vibration des nanoparticules en matrice

Dans le chapitre 1, nous avons étudié l'évolution des fréquences des modes de vibration en fonction de la taille de la nanoparticule et nous avons implicitement considéré les modes de vibration d'une nanoparticule dans un milieu possédant une impédance infiniment petite ($Z_{nano} \gg Z_{milieu}$), c'est le cas de la sphère libre. A la surface de la nanosphère, l'onde acoustique est réfléchie alors totalement sur l'interface et reste confinée dans le milieu de la nanoparticule, il n'y a donc pas d'amortissement dans ce cas. Inversement, si la sphère et la matrice ont la même impédance acoustique ($Z_{nano} = Z_{milieu}$), l'onde acoustique est totalement transmise. Il n'y a plus de confinement de l'onde acoustique, les modes de Lamb sont totalement amortis et n'existent plus. Loin de ces deux cas limites, pour une particule dans une matrice, l'onde acoustique confinée dans l'objet peut être partiellement transmise dans le milieu extérieur selon le coefficient de transmission donné précédemment. La puissance acoustique transmise à l'environnement au niveau de l'interface conduit à un amortissement des modes propres de vibration. La solution des équations des modes de Lamb en matrice présente alors une partie imaginaire représentant l'amortissement. Des calculs^{1,2} ont montré que cet amortissement des modes propres de vibration d'une sphère est proportionnel au rapport des deux impédances acoustiques (figure 2.3). Mais la résolution des équations du mouvement pour ce système montre que la différence d'impédance acoustique entre la nanoparticule et le milieu n'a pas seulement un effet sur l'amortissement des vibrations de la nanoparticule, elle a aussi un impact sur les fréquences de vibration.

2.1.2.ii Décalage fréquentiel des modes de vibration des nanoparticules en matrice

La figure 2.3 présente l'évolution de la fréquence de vibration d'une nanoparticule d'or en fonction du ratio de l'impédance du milieu et de celle de la nanoparticule Z_{milieu}/Z_{nano} .



Figure 2.3 (A) Amortissement du mode propre de vibration en fonction du rapport Z_{milieu}/Z_{nano} . (B) Fréquence relative du mode de respiration fondamental d'une sphère d'or dans une matrice élastique homogène en fonction du ratio Z_{milieu}/Z_{nano} de l'impédance acoustique de la matrice et de la sphère. Z_{nano} correspond à l'impédance acoustique de l'or et le paramètre Z_{milieu} est varié en modifiant seulement la densité de la matrice.

Dans le cas de la sphère libre ($Z_{nano} \gg Z_{milieu}$), la surface de la nanoparticule oscille alors librement et les fréquences sont obtenues à partir d'un système de trois équations en considérant qu'il n'y a pas de contrainte à la surface de la sphère libre (chapitre 1). Dans le cas de la sphère bloquée ($Z_{nano} \ll Z_{milieu}$), la sphère est contrainte et entourée d'un matériau infiniment plus rigide qui impose un déplacement nul à la surface de la sphère. Les fréquences des modes de vibration de la sphère sont décalées vers les hautes fréquences. Entre ces deux cas limites, la fréquence de vibration varie brutalement autour de l'accord d'impédance ce qui pourrait permettre de sonder précisément une variation des propriétés élastiques de l'environnement local. Cependant, ce changement de fréquence s'effectue pour un rapport Z_{milieu}/Z_{nano} proche de l'unité, c'est-à-dire lorsque l'amortissement est maximal. Les modes de vibration sont alors difficilement observables.

L'effet du milieu environnant sur les modes de vibration d'une sphère immergée dans une matrice infinie peut ainsi être décrit en prenant en compte le désaccord d'impédance acoustique entre la sphère et la matrice. Cet effet peut se traduire par un décalage en fréquence et une modification brutale du taux d'amortissement des modes propres de vibration de la particule autour de l'accord d'impédance. Nous allons maintenant voir ce qui se passe dans le cas où la matrice est de taille finie, cas correspondant à une coquille autour de l'objet.

2.2 Taille finie de la coquille : modèle cœur coquille

De par leurs propriétés qui sont fonction de leur taille, de leur forme ou de leur environnement, les nanoparticules présentent un grand intérêt pour la recherche fondamentale et les applications technologiques. Les nano-objets hybrides de type cœur-coquille ont ouvert de nouvelles possibilités pour développer des matériaux innovants en photonique ou pour des capteurs biologiques^{3,4,5,6}, et pour certaines applications industrielles, il est important de contrôler les propriétés mécaniques⁷ et thermiques⁸ de ces objets. Ces propriétés sont liées à la qualité du contact mécanique entre le cœur et la coquille⁹, paramètre qu'il est difficile de caractériser. Il a été montré récemment que l'étude des vibrations de ces objets par spectroscopie résolue en temps est sensible à la qualité de ce contact mécanique^{10,11,12}. Dans cette section les notions de bases du modèle cœur coquille sont présentées et montrent que des mesures complémentaires sur ces systèmes par diffusion inélastique de la lumière pourraient se révéler très pertinentes.

2.2.1 Principe théorique du modèle cœur coquille

Lorsque le désaccord d'impédance entre le cœur et la coquille est important nous nous rapprochons des cas limites présentés précédemment (sphère libre et sphère bloquée) à la différence majeure que la matrice est de taille finie. La coquille possède donc des modes propres de vibration qui peuvent être calculés à partir du modèle de Lamb présenté dans le chapitre 1. Le cœur et la coquille peuvent alors vibrer plus ou moins indépendamment l'un de l'autre tant que leurs modes de vibration respectifs sont éloignés en fréquence.

Dans le chapitre 1, les modes de vibration des nanoparticules sont décrits par la théorie de Lamb basée sur la physique des milieux continus. Dans ce cas, la surface de la particule est libre (pas de contrainte). Pour le modèle cœur-coquille, l'approche est similaire et consiste à résoudre les équations de Navier dans chaque matériau. Les conditions à l'interface entre le cœur et la coquille imposent une continuité des déplacements u et des contraintes σ . Soit une particule avec un cœur de rayon R1 et une coquille de rayon R2.

$$u_{coeur}(R1) = u_{coq}(R1)$$

$$\sigma_{coeur}(R1) = \sigma_{coq}(R1)$$

$$\sigma_{cog}(R2) = 0$$
(2.14)

Le système d'équations est donné dans le cas où l'expression est la plus simple, c'est-à-dire pour le mode de respiration $\ell=0$. Pour ce mode de vibration, la contrainte et le déplacement sont uniquement dirigés selon le vecteur $\vec{e_1}$.

$$A\left[-\frac{\alpha_{C}R_{1}}{R_{1}}J_{1}(\alpha_{C}R_{1})\right] + B\left[\frac{\alpha_{S}R_{1}}{R_{1}}J_{1}(\alpha_{S}R_{1})\right] + C\left[\frac{\alpha_{S}R_{1}}{R_{1}}Y_{1}(\alpha_{S}R_{1})\right] = 0$$
(2.15)

$$A\frac{2\mu_{C}}{R_{1}^{2}}\left[-\frac{\beta_{C}^{2}R_{1}^{2}}{2}J_{0}(\alpha_{C}R_{1}) + 2\alpha_{C}R_{1}J_{1}(\alpha_{C}R_{1})\right]$$

$$-B\frac{2\mu_{L}}{R_{1}^{2}}\left[-\frac{\beta_{S}^{2}R_{1}^{2}}{2}J_{0}(\alpha_{S}R_{1}) + 2\alpha_{S}R_{1}J_{1}(\alpha_{S}R_{1})\right]$$

$$-C\frac{2\mu_{L}}{R_{1}^{2}}\left[-\frac{\beta_{S}^{2}R_{1}^{2}}{2}Y_{0}(\alpha_{S}R_{1}) + 2\alpha_{S}R_{1}Y_{1}(\alpha_{S}R_{1})\right] = 0$$
(2.16)

$$-B\frac{2\mu_L}{R_2^2} \left[-\frac{\beta_S^2 R_2^2}{2} J_0(\alpha_S R_2) + 2\alpha_S R_2 J_1(\alpha_S R_2) \right] - C\frac{2\mu_L}{R_2^2} \left[-\frac{\beta_S^2 R_2^2}{2} Y_0(\alpha_S R_2) + 2\alpha_S R_2 Y_1(\alpha_S R_2) \right] = 0$$
(2.17)

Avec $\alpha_C = \frac{\omega}{v_L^C}$, $\alpha_s = \frac{\omega}{v_L^S}$, $\beta_C = \frac{\omega}{v_T^C}$, $\beta_s = \frac{\omega}{v_T^S}$, $\mu_C = V_T^{C^2} \rho_C$, $\mu_S = V_T^{S^2} \rho_S$, où $V_L^C et V_L^S$ sont respectivement les vitesses longitudinales du cœur et de la coquille, et $V_T^C et V_T^S$ sont respectivement les vitesses transverses du cœur et de la coquille. $J_\ell et Y_\ell$ sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce. Les fonctions Y_ℓ ne sont définies que pour la coquille car elles divergent à l'origine.

Les solutions non triviales sont données pour les fréquences où le déterminant de ce système d'équations s'annule. Toutefois, contrairement au modèle de Lamb pour une sphère, les différentes solutions pour un mode de vibration de moment angulaire ℓ ne correspondent pas aux harmoniques. En effet, les modes de vibration obtenus par le modèle cœur-coquille peuvent provenir soit d'un déplacement dans le cœur, dans la coquille ou dans l'ensemble. Ainsi, en plus de calculer les fréquences des modes, il est nécessaire d'attribuer le déplacement relatif du cœur et de la coquille. Pour cela le déplacement carré moyen, pondéré par la densité, pu² est calculé de façon relative dans chaque couche selon l'expression suivante d'après les calculs de D. Murray et al.¹³ :

$$\langle \rho u^2 \rangle = \frac{\int_{r_1}^{r_2} \rho \langle u | u \rangle \, dV}{\int_0^{r_2} \rho \langle u | u \rangle \, dV}$$
(2.18)

Avec r_2 et r_1 respectivement le rayon externe de la coquille et du cœur pour calculer le déplacement carré moyen de la coquille.

Par la suite, les comportements de deux systèmes cœur/coquille, présentant des rapports Z_{shell}/Z_{core} très différents, sont détaillés pour illustrer de quelle manière le ratio Z_{shell}/Z_{core} influence le couplage entre cœur et coquille. Le premier système, constitué d'un cœur d'argent entouré d'une coquille de silice (Ag@SiO2) présente une forte différence d'impédance acoustique. Le second, constitué d'un cœur CdSe et d'une coquille CdS (CdSe@CdS) présente des impédances acoustiques similaires. Ces paramètres mécaniques sont donnés pour information dans le tableau 2.1. Comme seul le mode de respiration $\ell=0$ purement radial est considéré dans la suite de l'étude, on considère uniquement la vitesse du son longitudinale pour le calcul de l'impédance acoustique.

	Densité p	Vitesse du son longitudinale	Impédance acoustique
	$(g.cm^{-3})$	$(m.s^{-1})$	$(Pa.s.m^{-1})$
Argent (Ag)	10,5	3747	3,93.107
Silice (SiO2)	2,2	5950	1,31.107
Séléniure de			
Cadmium	5,81	3559	$2,07.10^{7}$
(CdSe)			
Sulfure de			
Cadmium	4,82	4289	$2,07.10^{7}$
(CdS)			

Tableau 2.1 Paramètres élastiques utilisés pour le modèle cœur-coquille correspondant à ceux du matériau massif.

2.2.2 Modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille Ag@SiO₂ avec fort désaccord d'impédance acoustique

2.2.2.i État de l'art : études antérieures réalisées par spectroscopie résolue en temps sur des nanoparticules Ag@SiO2

Considérons tout d'abord le cas de nanoparticules $Ag@SiO_2$, où le rapport Z_{shell}/Z_{core} des impédances acoustiques vaut 0,33 d'après le tableau 2.1. De récentes études^{11,12} réalisées à l'aide de la spectroscopie résolue en temps ont permis de mesurer les vibrations du mode de respiration $\ell=0$ de nanoparticules (Ag@SiO2) et de les comparer au modèle cœur coquille. Avec cette technique, le faisceau de pompe excite sélectivement les électrons de conduction du métal pour obtenir un cœur chaud entouré d'une coquille froide. Par thermoélasticité, les vibrations sont initiées majoritairement dans le cœur métallique. Dans ce cas, le faisceau de sonde caractérise la modulation de la réponse diélectrique provenant du changement de volume de la particule par les modes de vibration qui induit une modulation de la résonance plasmon de surface. Dans le cas des systèmes cœur-coquille, la longueur d'onde du faisceau de pompe est généralement éloignée de toute transition électronique du matériau diélectrique de la coquille, et est donc principalement sensible aux modulations dans le cœur métallique. De par le processus d'excitation et de détection, les mesures effectuées sur les nanoparticules Ag@SiO₂ par spectroscopie résolue en temps permettent donc uniquement de mesurer le mode de respiration du cœur métallique d'argent. Ces nanoparticules sont constituées d'un cœur d'argent de rayon R_1 et d'une coquille de silice de rayon R_2 . Le paramètre choisi pour représenter l'effet de l'épaisseur de la coquille sur les modes de vibration du cœur est le ratio des deux rayons R_2/R_1 . Sur la figure 2.4, les fréquences expérimentales des deux études^{11,12} sont représentées en fonction de ce rapport. Les fréquences sont normalisées par rapport à la fréquence de vibration d'un cœur d'argent libre. Une première lecture de ces études montre que la fréquence de vibration du cœur d'argent reste proche de la fréquence de vibration du mode de respiration $\ell=0$ d'une sphère d'argent libre de même rayon R_1 calculée par la théorie de Lamb. Il faut toutefois remarquer que pour certains rapports R2/R1, la fréquence du mode de respiration du cœur métallique dévie du modèle de Lamb.

La figure 2.4 présente également l'évolution des fréquences des quatre premiers modes de respiration en fonction du ratio R_2/R_1 calculées à l'aide du modèle cœur-coquille. Les paramètres élastiques utilisés pour les simulations correspondent à ceux du matériau massif rappelés dans le tableau 2.1. Il apparaît que les valeurs expérimentales suivent fidèlement les fréquences données par le modèle cœur coquille et changent de type de mode (n=0, 1, 2 et 3) quand on fait varier R_2/R_1 . Pour interpréter la position de ces changements, les deux études expérimentales se réfèrent à un travail théorique de A. Crut et al.¹⁰. Ce travail détermine la fréquence du mode principalement observé en spectroscopie résolue en temps en considérant à la fois les règles de sélection d'excitation et de détection des modes de vibration. Cela correspond au mode dans le modèle cœur coquille dont la fréquence reste au plus proche de celle du cœur libre.



Figure 2.4 A) Fréquence de vibration des quatre premiers modes de respiration du modèle cœur coquille $Ag@SiO_2$ en fonction du ratio des deux rayons R_2/R_1 (Trait plein bleu (n=0), rose (n=1), vert (n=2) et orange (n=3)). Les fréquences sont normalisées par rapport à la fréquence du mode de respiration de la sphère d'argent libre. Les paramètres élastiques utilisés sont décrits dans le tableau 2.1. En trait pointillé noir sont représentés le fondamental et les deux premiers harmoniques du mode de respiration du cœur d'argent libre. En trait pointillé rouge sont représentés le fondamental et les deux premiers harmoniques du mode de respiration du cœur d'argent libre. En trait pointillé rouge sont représentés le fondamental et les deux premiers harmoniques du mode de respiration de la coquille de silice avec pour conditions aux limites libre en R_2 et rigide en R_1 .
Les carrés et ronds noirs correspondent respectivement aux mesures expérimentales obtenus par spectroscopie résolue en temps de Mongin et al.¹¹ et Dacosta Fernandes et al.¹² B) Représentation schématique d'une nanoparticule Ag@SiO₂.

Les fréquences présentées par le modèle cœur coquille, dans la figure 2.4, considèrent un contact mécanique parfait entre le cœur d'argent et la coquille de silice. Un mauvais contact mécanique peut être simulé en ajoutant une faible épaisseur interstitielle molle entre le cœur et la coquille¹⁴. Il n'y a alors plus de couplage de vibration possible entre le cœur et la coquille, les deux oscillent de manière indépendante. La fréquence de vibration du cœur métallique de nanoparticules Ag@SiO₂ avec un mauvais contact mécanique suit donc celle d'une sphère d'argent libre quel que soit le ratio R₂/R₁. Ainsi les mesures réalisées par spectroscopie résolue en temps ont permis de déterminer la qualité du contact mécanique entre le cœur métallique et la coquille diélectrique¹².

2.2.2.ii Interprétation et représentation du modèle cœur coquille dans le cas de nanoparticules Ag@SiO2

Comme nous l'avons vu précédemment, l'effet du couplage mécanique entre le cœur d'argent et la coquille de silice est déterminé par le désaccord d'impédance acoustique. Pour les nanoparticules Ag@SiO2, le désaccord d'impédance acoustique étant important, il est attendu que les ondes élastiques restent confinées soit dans le cœur soit dans la coquille. A titre de comparaison les fréquences des trois premiers modes de vibration d'un cœur libre d'argent (Z_{shell}<Z_{core} en R₁) et ceux d'une coquille libre en surface et bloqué à l'interface avec le cœur ($Z_{core} < Z_{shell}$ en R_1) sont aussi représentées respectivement en tiret noir et en lignes rouges pleines sur la figure 2.5. Il est intéressant de remarquer que le premier mode de respiration de la coquille correspond à un mouvement de dilatation et compression de l'ensemble de la coquille. La taille de confinement caractéristique de ce mode de vibration est le diamètre de la coquille. Pour les autres modes de coquille, le déplacement est un mode de respiration de l'épaisseur de la coquille. La figure 2.4 montre que les fréquences de vibration du modèle cœur coquille suivent les fréquences de vibration de la sphère d'argent libre ou de la coquille de silice seule en fonction du ratio R2/R1. La nature des modes semble être modifiée au niveau des points d'anti-croisement, qui correspondent aux ratios R_2/R_1 pour lesquels un mode de cœur et un mode de coquille résonnent à la même fréquence. Il existe une hybridation des modes de vibration de cœur et de coquille. Pour ces ratios de taille, les modes de vibration ne sont alors plus uniquement localisés dans le cœur ou la coquille malgré un fort désaccord d'impédances acoustiques.

A la lumière de cette observation, les fréquences du modèle cœur coquille peuvent être représentées non plus en fonction de l'ordre (n=0, 1, 2 et 3) mais en fonction du caractère du mode (plutôt cœur ou plutôt coquille). Ainsi, la figure 2.5 « suit » le premier mode de respiration impliquant majoritairement un déplacement dans le cœur (trait plein en noir) et les trois premiers modes de respiration impliquant principalement la coquille (trait plein en rouge). L'attribution du caractère « cœur » ou « coquille » est déterminé en calculant le déplacement moyen dans chaque couche. Cette figure montre bien que les modes de vibration d'une particule avec un cœur rigide et une coquille molle suivent principalement la fréquence de vibration de chaque partie indépendante. Lorsque ces fréquences sont égales, une faible déviation en fréquence est observée avec un saut de mode cœur-coquille. La position de ces changements de mode est obtenue en considérant l'inversion de la partie relative de déplacement de chaque couche (Eq 2.18) entre deux modes consécutifs du modèle cœur coquille. Un mode de vibration est donc considéré comme un mode de cœur si le déplacement carré moyen ρu^2 est majoritaire dans le cœur. Au niveau de ces changements, les modes de vibration du cœur et de la coquille sont fortement couplés et hybridés, ce qui explique la déviation par rapport au modèle de cœur ou de coquille seul.



Figure 2.5 Fréquence de vibration de respiration du premier mode de cœur (trait plein noir) et des trois premiers modes de coquille (trait plein rouge) du modèle cœur-coquille $Ag@SiO_2$ en fonction du ratio des deux rayons R_2/R_1 . Les fréquences sont normalisées par rapport à la fréquence du mode de respiration de la sphère d'argent libre. Les paramètres élastiques utilisés sont donnés dans le tableau 2.1. En trait pointillé noir sont représentés le fondamental et les deux premiers harmoniques du mode de respiration du cœur d'argent libre. En trait pointillé rouge sont représentés le fondamental et les deux premiers harmoniques du mode de respiration de la coquille de silice avec pour conditions aux limites libre en R_2 et rigide en R_1 . Les cercles et carrés noirs sont des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie résolue en temps^{11,12}.

Les mesures expérimentales sont en désaccord sur la position du premier changement de mode. (2,1 contre 1,5). La position de ces changements dépend des propriétés mécaniques du cœur et de la coquille. Suivant la voie de synthèse sélectionnée pour les nanoparticules cœur-coquille, le contact et les propriétés mécaniques peuvent varier et expliquer cette différence.

^{2.2.3} Modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille CdSe@CdS avec impédances acoustiques similaires

Les cas étudiés jusqu'ici concernent le cas des nanoparticules cœur-coquille avec un fort désaccord d'impédance acoustique. Une récente étude de E. Lee et al.¹⁵ a été réalisée en spectroscopie

Raman basses fréquences sur des nanoparticules CdSe@CdS. D'après les paramètres élastiques donnés dans le tableau 2.1, le ratio d'impédance acoustique est proche de 1 dans ce cas. Elizabeth Lee et al. ont réalisé les mesures avec un spectromètre doté d'un filtre holographique de Bragg d'une largeur de 12 cm⁻¹. Les tailles des nanoparticules CdSe@CdS étudiées ne permettent donc pas de mesurer le mode quadrupolaire $\ell=2$ qui est à trop basse fréquence (proche de 11 cm⁻¹ pour le cœur de CdSe nu d'après le modèle de Lamb) mais le mode de respiration $\ell=0$ qui est dans la gamme de fréquence accessible. Ces résultats sont représentés sur la figure 2.6. Il apparaît que la fréquence du mode de vibration mesurée en spectroscopie Raman basses fréquences diminue avec le ratio du rayon total sur le rayon du cœur. Pour les plus grosses épaisseurs de coquille, il est observé un autre mode à une fréquence double attribué à un harmonique du mode de respiration. Les auteurs de cette étude montrent que le modèle cœur coquille permet de reproduire fidèlement les mesures expérimentales.



Figure 2.6 Dépendance de la fréquence de vibration du mode de respiration de nanoparticule CdSe@CdS en fonction du rayon total sur le rayon du cœur. La taille de cœur CdSe est fixe et la fréquence du mode de respiration du cœur libre est présentée en ligne pointillé noir. Les carrés sont des mesures expérimentales réalisées par spectroscopie Raman basses fréquences publiées par E. Lee et al¹⁵. Dans cet article, ces mesures sont interprétées par le modèle cœur coquille (courbe rouge). La courbe bleue présente les fréquences obtenues par le modèle de Lamb en considérant une sphère d'élasticité moyenne pondérée par la répartition de CdSe et CdS.

Dans cet article, ces mesures sont interprétées par le modèle cœur coquille (courbe rouge). Je propose dans cette partie d'interpréter ces résultats avec une modélisation simpliste sans faire appel au modèle cœur coquille. La courbe bleue, sur la figure 2.6, présente les fréquences obtenues par le modèle de Lamb en considérant une sphère d'élasticité moyenne pondérée par la répartition de CdSe et CdS. Un tel accord s'explique grâce au faible désaccord d'impédance acoustique. Il n'y a pas de confinement de l'onde acoustique entrainant l'observation d'un mode de cœur et d'un mode de coquille : le mode observé correspond à une vibration d'ensemble de la particule. Ainsi, les fréquences obtenues par le modèle cœur coquille peuvent être reproduites par le modèle de Lamb en considérant une sphère de rayon total R_1+R_2 avec des paramètres élastiques pondérés par la répartition en CdSe et CdS.

Toutefois, si on s'intéresse au déplacement relatif dans chaque couche dans le cas du modèle cœur coquille, on constate que le premier mode de vibration induit un déplacement majeur dans la coquille et moindre dans le cœur. Cette répartition des déplacements ne correspond pas pour autant à un mode de coquille mais provient du profil de déplacement du mode de respiration fondamental. En effet, pour ce mode, le déplacement est nul au centre et maximal sur les bords¹⁶.

2.2.4 Commentaires sur l'approche cœur coquille pour interpréter l'effet des ligands

Dans cette même étude de E. Lee et al., des mesures ont été réalisées sur de petites nanoparticules sphériques de CdSe synthétisées par voie chimique¹⁵. Une déviation par rapport au modèle de Lamb est observée pour les particules de plus petits rayons. Il a été proposé d'expliquer cette différence en considérant la couche de ligand stabilisant la particule de CdSe comme une coquille avec des paramètres élastiques. L'épaisseur de la couche de ligand est déterminée à partir de la distance entre particule de CdSe par mesure de diffraction des rayons X. La densité de la couche de ligand est estimée à partir des polymères organiques. Les vitesses du son dans la couche de ligands sont par contre des paramètres libres optimisés en ajustant avec les valeurs expérimentales. En considérant le modèle cœur coquille avec une surface de ligand libre, les fréquences mesurées ne peuvent pas être interprétées comme il est possible de le voir sur la figure 2.7.A.



Figure 2.7 Fréquence de vibration des premiers modes de respiration du modèle cœur coquille CdSe@Ligand, en condition de (A) surface libre et (B) de surface bloquée, en fonction du rayon du cœur R_c (Trait plein bleu (n=0), rose (n=1), vert (n=2)). En trait pointillé noir est représenté le mode de respiration du cœur libre. Les cercles sont des mesures expérimentales réalisées par spectroscopie Raman basses fréquences publiées par E. Lee et al¹⁵.

Les auteurs de l'étude proposent de considérer que la couche de ligand en surface n'est pas libre et donc d'appliquer les conditions aux limites rigides. Cette hypothèse considère que la coquille de ligands conserve sa structure mais est contrainte du fait de l'interpénétration des ligands¹⁷.

D'après la figure 2.7.B, le modèle cœur coquille, en considérant la surface bloquée, permet d'ajuster les fréquences aux mesures expérimentales pour certains paramètres élastiques de la couche de ligand. De plus, ces paramètres élastiques sont en bon accord avec d'autres résultats obtenus par microscopie à force atomiques sur des polymères¹⁸ ou des monocouches de ligand sur une surface d'or¹⁹. Les auteurs concluent en expliquant que ces déviations en fréquence par rapport au modèle de Lamb proviennent des ligands à la surface et s'interprètent avec le modèle cœurcoquille.

Tout d'abord, il est nécessaire de remarquer qu'il existe une forte différence d'impédance acoustique entre le cœur et la coquille de ligands (Z_{shell}/Z_{core} proche de 0,1). Ainsi comme pour les nanoparticules Ag@SiO₂, le couplage mécanique entre le cœur et le coquille est faible et donc l'onde acoustique est principalement localisée uniquement dans le cœur ou la coquille. Ainsi, la vibration des modes de cœur peut être considérée comme libre et les modes de coquille comme libres en surface et bloqués à l'interface avec le cœur de plus grande impédance acoustique.



Figure 2.8 Fréquence de vibration des trois premiers modes de respiration du modèle cœur coquille CdSe@Ligand, en condition de (A) surface libre et (B) surface bloquée, en fonction du rayon du cœur Rc (Trait plein bleu (n=0), rose (n=1), vert (n=2)). Les modes de coquille et de cœur du modèle cœur coquille sont représentés respectivement par des points rouges et des carrés noirs. Les paramètres élastiques utilisés pour la coquille de ligands sont des paramètres libres optimisés dans E.Lee et al.¹⁵ pour ajuster les valeurs expérimentales représentées en cercles gris. En trait pointillé noir et rouge est représenté respectivement le mode de respiration du cœur et de la coquille isolée.

En étudiant, pour chaque mode issu du modèle cœur coquille (ligne rose et bleu), la répartition des déplacements dans chaque couche, dans les conditions libre et rigide, il est observé sur la figure 2.8 une hybridation des modes de cœur libre avec les modes de coquille bloquée à l'interface et en surface. L'hybridation a lieu respectivement pour la taille de particule Rc = 3,3 nm et Rc = 1,7 nm où les modes de respiration du cœur et de la coquille sont résonants. Ainsi le premier mode de vibration donné par ce modèle cœur coquille (courbe bleue) correspond, pour les plus grands rayons de cœur, à un mode de cœur et pour les plus petits, à un mode de coquille. La déviation observée par rapport au modèle de Lamb est donc expliquée par ce modèle par un changement du mode de vibration entre le cœur et la coquille. Cependant une étude en température sur ces mêmes tailles de particules cœur-coquille a aussi été réalisée²⁰, permettant de montrer que

le décalage en fréquence de ces modes avec la température s'expliquait par la variation du module élastique de CdSe en fonction de la température. Les modes de vibration observés proviennent donc du cœur et non de la coquille de ligand.

Le modèle cœur coquille avec la surface bloquée ne permet pas non plus d'interpréter les mesures expérimentales. La fréquence du mode de cœur est peu déviée par rapport au modèle de Lamb excepté au niveau de l'hybridation avec le mode de coquille bloquée. Le modèle cœur coquille n'est donc pas applicable pour interpréter les déviations observées par rapport au modèle de Lamb pour les nanoparticules de petites tailles. De plus, l'assimilation de la couche de ligands organiques à la surface de la particule en tant que matériau élastique est discutable. Bien qu'il ait été montré par microscopie à force atomique qu'une monocouche de molécules organiques sur un substrat possède un module d'Young du même ordre de grandeur que les polymères¹⁹. Les ligands, stabilisant le cœur, sont reliés entre eux par la surface de la particule et n'ont pas de cohésion transverse. De plus, les propriétés mécaniques de cette couche de ligands ne doivent pas être homogènes comme la densité diminue en s'éloignant de la surface²¹. Dans la partie suivante, il sera montré que cette déviation par rapport au modèle de Lamb pour les petites nanoparticules recouvertes de ligands organiques peut s'expliquer en considérant la masse surfacique des ligands.

2.3 Modèle de l'effet de masse inertielle

2.3.1 Théorie

Le modèle effet de masse a été développé par Lucien Saviot dans le cas de nano-plaquettes de semi-conducteurs pour expliquer les déviations au modèle de Lamb observées expérimentalement. Les nano-plaquettes sont des objets à 2D dont l'épaisseur est très faible (quelques monocouches atomiques < 1,5 nm) comparée à leurs dimensions latérales (quelques dizaines de nm). Ce modèle est basé sur l'effet d'une masse inertielle en surface des nano-plaquettes influant sur les modes de vibration de ces résonateurs. La plaquette est recouverte de ligands dont la masse surfacique ρ_S n'est pas négligeable devant la masse de la particule. Dans le modèle de Lamb, la surface de la plaquette est nue et à la surface les contraintes sont nulles mais si l'on considère la masse surfacique, les contraintes à la surface S de la plaquette ne doivent plus être considérées comme nulles.

Si l'on considère l'effet de masse, les contraintes pour le mode de respiration de l'épaisseur h d'une plaquette sont obtenues à partir de l'équation de mouvement de la masse de ligands $M = \rho_S \times S$. Seule la force de pression acoustique est appliquée à la masse de ligands à la surface. L'équation du mouvement à la surface de la plaquette (z=h/2) est la suivante :

$$-\delta M \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \sigma_{11} \delta S = C_{11} \frac{\partial u}{\partial z} \delta S = \rho V_L^2 \frac{\partial u}{\partial z} \delta S$$
(2.19)

Dans le cas à une dimension, une expression simple peut être obtenue à partir de la résolution de l'équation différentielle précédente pour déterminer la fréquence de vibration v du mode de respiration d'une plaquette d'épaisseur h.

$$\cos\left(\frac{\omega}{V_L}\frac{h}{2}\right) = \frac{\rho_S \omega}{\rho V_L} \sin\left(\frac{\omega}{V_L}\frac{h}{2}\right)$$
(2.20)

Avec $\omega = 2\pi v$, ρ_s la densité surfacique et V_L la vitesse longitudinale du matériau massif constituant la plaquette.

Un tel raisonnement peut aussi être appliqué à des résonateurs à trois dimensions. Dans le cas des sphères, la présence de ligands peut impliquer, en plus, un terme d'élasticité des ligands. En effet, contrairement au cas des nano-plaquettes, les modes de vibration des sphères modifient leur surface, qui augmente ou diminue. La couche de ligands n'est plus seulement déplacée mais elle est aussi déformée. Un modèle de G. Huang et al. a été récemment développé pour calculer les modes de vibrations en tenant compte de la masse et de la contrainte surfacique²². Les propriétés élastiques de la couche de ligands sont difficiles à estimer. De plus la cohésion de cette couche ne peut pas être comparée à celles des polymères. Il est attendu que la couche de ligand présente une faible solidarité entre chaque molécule et en première approximation, le modèle effet de masse appliqué aux sphères néglige le terme élastique surfacique des ligands dans la suite des études. Il a été montré dans le chapitre 1 que le modèle de Lamb avec les conditions aux limites libre s est basé sur le système d'équations des contraintes agissant à la surface dans les trois directions : $\sigma_{rr} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{r\varphi} = 0$. Pour le modèle d'effet masse dans le cas d'une sphère, il suffit d'ajouter à ce système d'équations les termes d'inertie de la surface dépendant de la densité surfacique ρ_S .

$$\sigma_{rr} + \rho_s \frac{\partial^2 u_r}{\partial_r^2 t^2} = 0 \tag{2.21}$$

$$\sigma_{r\theta} + \rho_s \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial^2 t^2} = 0 \tag{2.22}$$

$$\sigma_{r\varphi} + \rho_S \frac{\partial^2 u_{\varphi}}{\partial^2 t^2} = 0$$
 (2.23)

Avec ces expressions, il est possible d'obtenir un système d'équations dont les solutions non triviales existent lorsque le déterminant de la matrice M_{ii} est nul.

$$M_{11} = -\lambda_C \alpha^2 J_\ell(\alpha R) + 2\mu_C \alpha^2 J_\ell''(\alpha R) - \rho_S \omega^2 \alpha J_\ell'(\alpha R)$$
(2.24)

$$M_{12} = \ell(\ell+1) \left[2\mu_C \frac{\beta R J_{\ell}'(\beta R) - J_{\ell}(\beta R)}{R^2} - \rho_S \omega^2 \frac{J_{\ell}(\beta R)}{R} \right]$$
(2.25)

$$M_{21} = 2\mu_{c} \frac{\alpha R J_{\ell}'(\alpha R) - J_{\ell}(\alpha R)}{R^{2}} - \rho_{s} \omega^{2} \frac{J_{\ell}(\alpha R)}{R}$$
(2.26)

$$M_{22} = \mu_C \frac{\beta^2 R^2 J_{\ell}^{\prime\prime}(\beta R) + (\ell^2 + \ell - 2) J_{\ell}(\beta R)}{R^2} - \rho_S \omega^2 \frac{\beta R J_{\ell}^{\prime}(\beta R) + J_{\ell}(\beta R)}{R} \quad (2.27)$$

Avec les constantes de Lamé $\lambda_{C} = \rho V_{L}^{2} - 2\rho V_{T}^{2}$ et $\mu_{C} = \rho V_{T}^{2}$.

Les termes sont exprimés en fonction des dérivés première et seconde des fonctions de Bessel de première espèce dont les expressions sont :

$$J'_{\ell}(\alpha R) = \frac{\ell}{\alpha R} J_{\ell}(\alpha R) - J_{\ell+1}(\alpha R)$$
$$J''_{\ell}(\alpha R) = \frac{\ell^2 - \ell - \alpha^2 R^2}{\alpha^2 R^2} J_{\ell}(\alpha R) - \frac{2}{\alpha R} J'_{\ell}(\alpha R)$$
$$3 = \frac{\omega}{V_{\pi}}.$$

Avec $\alpha = \frac{\omega}{v_L}$ et $\beta = \frac{\omega}{v_T}$

Il est intéressant de noter que si on considère une densité surfacique ρ_s nulle, les expressions de ce modèle sont identiques à celles données pour le modèle de Lamb dans le premier chapitre.

Dans un premier temps, ce modèle d'effet de masse appliqué à une sphère est utilisé pour interpréter les résultats de E. Lee et al.¹⁵ sur les nanoparticules de CdSe de petits diamètres, et est ensuite comparé avec la modélisation par le modèle cœur coquille.

2.3.2 Confrontation de l'approche cœur coquille et de l'approche effet de masse pour des petites nano sphères semi-conductrices

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude récente de E. Lee et al.¹⁵ réalisée par spectroscopie Raman basses fréquences sur des nano sphères de séléniure de cadmium (CdSe) stabilisées par des ligands organiques, a montré une déviation de la fréquence du mode de respiration par rapport au modèle de Lamb. Des mesures sur différentes tailles de particules de CdSe ont été réalisées dans cette publication en faisant varier la longueur de la chaine carbonée des ligands. L'interprétation avec le modèle cœur coquille est réalisée par les auteurs en considérant l'épaisseur de la couche de ligand avec des mesures en diffraction rayon X et les vitesses du son sont des paramètres ajustables. Sur la figure 2.9, sont représentés les deux cas limites donnés par le modèle cœur coquille pour l'hexanethiol (C6) et l'octadecanethiol (C18).



Figure 2.9 Dépendance de la fréquence de vibration du mode de respiration de nanoparticule CdSe@CdS en fonction de la longueur de la chaine carbonée de ligands thiolés. La ligne en pointillé correspond au modèle de Lamb libre. Les ronds de couleurs correspondent aux mesures expérimentales réalisées par spectroscopie Raman basses fréquences dans la publication E. Lee et al.¹⁵ et les deux lignes noirs en trait plein correspondent aux fréquences données par leur modèle cœur coquille surface bloquée pour l'hexanethiol (C6) et l'octadecanethiol (C18).

Toutefois, dans la partie précédente, il a été montré que la déviation des fréquences par rapport au modèle de Lamb provient de l'hybridation du mode de cœur avec le mode de coquille. Le premier mode donné par le modèle cœur coquille passe donc d'un mode de cœur à un mode de coquille. Or, les modes observées en Raman basses fréquences proviennent du mode de respiration du cœur CdSe. D'après ce modèle cœur coquille, la fréquence des modes de cœur ne devrait pas être modifiée et suivrait celle de la sphère libre comme il a été montré précédemment sur la figure 2.8. Dans le modèle cœur coquille, la fréquence de vibration dépend très peu de la densité des couches et donc de la masse des ligands. La variation observée dans le modèle cœur coquille entre les ligands provient de l'épaisseur de la coquille et de la vitesse du son. On peut remarquer que pour le ligand avec la plus grande chaine carbonée, une déviation par rapport au modèle de Lamb pour les plus grosses tailles de particules mesurées n'est pas expliquée par le modèle cœur coquille. Je propose d'interpréter les résultats obtenus par E. Lee et al.¹⁵ en spectroscopie Raman basses fréquences avec le modèle effet de masse inertielle.



Figure 2.10 Dépendance de la fréquence de vibration du mode de respiration de nanoparticule CdSe@CdS en fonction de la longueur de la chaine carbonée de ligands thiolés. La ligne en pointillé correspond au modèle de Lamb libre. Les ronds de couleurs correspondent aux mesures expérimentales réalisées par spectroscopie Raman basses fréquences dans la publication E. Lee et al.¹⁵. Les lignes de couleur en trait plein correspondent aux fréquences données par le modèle effet de masse pour les différents ligands.

En considérant le modèle effet de masse dans la figure 2.10, les fréquences du mode de respiration sont calculées pour des particules avec une contrainte non nulle à leur surface provenant de la masse des ligands. La masse surfacique est calculée pour les différents types de ligands en considérant leur masse molaire et un taux de recouvrement maximal estimé à partir de l'hypothèse que chaque atome de cadmium en surface est lié à un ligand thiolé. En considérant la surface de la sphère et le paramètre de maille zinc blende CdSe, j'ai estimé le nombre d'atomes de cadmium

à la surface de la particule. Une densité surfacique similaire peut être obtenue en considérant l'épaisseur de la couche de ligand mesurée et une densité moyenne similaire aux polymères de 0,9 g.cm⁻³. D'après la figure 2.10, un bon accord est obtenu avec les mesures expérimentales avec une dispersion plus importante pour les petites tailles qui peut s'expliquer par la précision des mesures et d'autres effets de surface pouvant intervenir comme il sera montré dans la partie suivante.

2.3.3 Mesure de l'effet de masse sur nano-plaquettes semi-conductrices

Dans la partie précédente, l'effet de masse a été étudié sur des particules sphériques de CdSe recouvertes de ligands organiques. Une étude similaire a été précédemment réalisée au laboratoire sur des nano-plaquettes de CdS et CdSe stabilisées par l'acide oléique²³. Pour les nano-plaquettes, le confinement de l'onde acoustique a lieu seulement dans la direction de l'épaisseur h contrairement au cas de la sphère où le confinement est dans les trois directions. Ainsi, comme montré dans le chapitre 1, la fréquence du mode de respiration dans les nano-plaquettes est proportionnelle au ratio de la vitesse longitudinale V_L avec la dimension caractéristique de confinement. Dans le cas des nano-plaquettes, le facteur de proportionnalité est égal à $\frac{1}{2}$ alors que pour les sphères il est proche de 1.

$$\nu_{\ell=0} = \frac{1}{2h} \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} = \frac{V_L}{2h}$$
(2.28)

La déviation de la fréquence du mode de respiration des nano-plaquettes a été interprétée avec le modèle à effet de masse à une dimension. Ces mesures ont permis d'envisager les mesures des modes Raman basses fréquences des nano-plaquettes pour estimer la masse surfacique par effet nano-balance. La difficulté des mesures des effets environnementaux sur les modes de Lamb réside dans la nécessité d'une faible distribution en taille pour minimiser l'élargissement inhomogène. Les synthèses colloïdales développées dans l'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI permettent de contrôler l'épaisseur des nano-plaquettes à la monocouche près²⁴.

2.3.3.i Caractérisation optique des nano-plaquettes : Raman basses fréquences et absorption UV-visible

Dans le premier chapitre, il a été expliqué que le confinement de l'exciton dans un semi-conducteur est modifié par l'épaisseur de l'objet. CdS et CdSe étant des semi-conducteurs à gap direct, l'énergie de l'exciton, peut être mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette mesure optique permet de caractériser le nombre de monocouches composant l'épaisseur de la plaquette en la comparant avec l'énergie théorique de l'exciton.²⁵ Cette absorption peut être aussi utilisée pour réaliser de la spectroscopie Raman résonante ce qui facilite l'acquisition des spectres. L'énergie d'excitation est donc choisie de façon à être légèrement décalée de l'exciton pour avoir un compromis entre le signal de diffusion inélastique et le fond de luminescence.



Figure 2.11 A) Spectre Raman basses fréquences de nano-plaquettes CdSe de 5 monocouches en fonction du type de ligands. B) Comparaison des mesures expérimentales obtenues par spectroscopie Raman basses fréquences en fonction de la masse molaire du ligand et de l'épaisseur de la nano-plaquette CdSe avec le modèle effet de masse en trait plein gris.

Afin d'étudier l'effet de masse des ligands, Benoit Malher, a mis au point, à l'ILM, une synthèse de nano-plaquette de CdSe permettant de remplacer efficacement les ligands de synthèse (acide oléique) par des ligands thiolés avec diverses longueurs de chaine carbonée (de 8 à 18 atomes de carbone). Les masses molaires des différents ligands utilisés pour les plaquettes de CdSe sont indiquées dans le tableau 2.2. Dans un premier temps, ces mesures ont été réalisées sur des nano-plaquettes composées de cinq monocouches. Le décalage du mode de respiration vers les plus basses fréquences en fonction de la masse des ligands est ainsi représenté sur la figure 2.11.A. Sur la figure 2.11.B cette tendance est modélisée avec l'effet de masse, en considérant le module élastique de la maille CdSe zinc blinde (88 GPa)²⁶. Mais les valeurs mesurées ne sont pas en accord avec le modèle pour 5 monocouches mais pour 6 monocouches.

	Masse molaire
	$(g.mol^{-1})$
Octanethiol (OT)	146,3
Dodécanethiol (DDT)	202,4
Hexadécanethiol (HDT)	258,5
Octadécanethiol (ODT)	286,6
Acide oléique (OA)	282,5

Tableau 2.2 Masse molaire des différents ligands utilisés pour stabiliser les plaquettes de CdSe.

Par ailleurs, sur les spectres d'absorbance des nano-plaquettes de la figure 2.12.A, on observe un décalage de l'exciton d'une soixantaine de nanomètre vers le rouge lorsqu'il y a des ligands thiolés par rapport aux nano-plaquettes de CdSe stabilisées par l'acide oléique. L'exciton des nanoplaquettes de cinq monocouches avec les ligands thiolés a une énergie similaire à l'exciton des nanoplaquettes de six monouches avec l'acide oléique. On peut comprendre ces résultats en considérant que les atomes de soufre des ligands thiolés se lient à l'atome de cadmium et ajoutent ainsi une demi-couche de CdS de chaque côté de la plaquette comme il est montré sur la figure 2.12.B. Les paramètres de maille de CdSe et CdS étant proches, une nano-plaquette de cinq monocouches de CdSe avec des ligands thiolés doit être considérée comme une plaquette de six monocouches avec cinq monocouches de CdSe et une de CdS. Dans la suite de l'étude, les plaquettes sont dénommées par le nombre de monocouches de CdSe. Les modélisations par effet de masse inertielle sont réalisées en tenant compte de la monocouche supplémentaire provenant des ligands thiolés.



Figure 2.12 A) Spectre d'absorption UV-visible de nano-plaquettes CdSe 5 monocouches en fonction du type de ligands. B) Représentation schématique d'une nano-plaquette colloïdale recouverte de ligands organiques. La structure zinc blende d'une plaquette CdSe de trois monocouches est représentée avec les atomes de soufre provenant des ligands. En considérant cette surface, la plaquette est assimilée à quatre monocouches.

2.3.3.ii Comparaison avec l'effet de l'impédance acoustique sur le mode de respiration

Les fréquences expérimentales du mode de respiration des nano-plaquettes de CdSe recouvertes de ligands sont interprétées avec le modèle d'effet de masse inertielle. Dans cette partie, je propose de d'interpréter ce décalage en fréquence par le désaccord d'impédance acoustique entre la plaquette de CdSe et la couche de ligands organiques.

On considère une plaque d'épaisseur h constituée d'un matériau d'impédance acoustique $Z_1=\rho_1V_1$ qui est entouré par un milieu extérieur infini d'impédance acoustique $Z_2=\rho_2V_2$. Il peut s'établir dans la plaque une onde stationnaire par la réflexion de l'onde acoustique au niveau de l'interface entre les deux milieux. L'onde de pression p dans la plaque est décrite par l'équation suivante :

$$p = p_i + p_r = e^{i(\omega t - kx)} + Re^{i(\omega t + kx)}$$

$$p = e^{i\omega t} (1 + R) \cos(kx) - i(1 - R) \sin(kx)e^{j\omega t}$$
(2.29)

Avec R le coefficient de réflexion de l'onde acoustique précédemment défini : $R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2}$.

A partir de cette expression, il est possible d'étudier les deux cas limites : condition libre et rigide. Lorsque l'impédance acoustique du milieu extérieur tend vers zéro, le coefficient de réflexion tend vers -1. Ainsi, à partir de l'expression 2.29, en condition libre, seul le terme en sinus demeure et les contraintes sont donc nulles à la surface de la plaque. Inversement, pour les conditions rigides, l'impédance acoustique du milieu extérieur tend vers l'infini et donc le coefficient de réflexion est égal à 1. Les contraintes sont donc maximales à la surface de la plaque en condition rigide. La pulsation ω de l'onde acoustique confinée dans la plaque est identique en condition libre et rigide : $\omega = n \frac{\pi V_1}{h}$. Dans les deux cas, le premier mode propre vérifie que l'épaisseur de la plaque corresponde à une demi-longueur d'onde.

Entre ces deux cas limites, l'onde acoustique n'est pas totalement réfléchie et se transmet partiellement dans le milieu extérieur. Il est possible de se demander si le désaccord d'impédance acoustique entre la plaque et le milieu extérieur modifie la fréquence de vibration de l'onde confinée. Pour cela, il est nécessaire de résoudre le système suivant correspondant aux conditions de continuité des contraintes et des déplacements à l'interface entre les deux milieux. Les fréquences propres de vibration sont obtenues lorsque le déterminant de ce système s'annule.

$$A(1+R)\cos\left(\frac{\omega}{V_1}\frac{h}{2}\right) - iB(1-R)\sin\left(\frac{\omega}{V_1}\frac{h}{2}\right) = Ce^{-\frac{\omega h}{V_2 2}}$$
(2.30.a)
$$-\frac{\omega}{\rho_1 V_1}A(1+R)\sin\left(\frac{\omega}{V_1}\frac{h}{2}\right) - i\frac{\omega}{\rho_1 V_1}B(1-R)\cos\left(\frac{\omega}{V_1}\frac{h}{2}\right) = -\frac{\omega}{\rho_2 V_2}Ce^{-\frac{\omega h}{V_2 2}}$$
(2.30.b)

En résolvant ce système, il est obtenu la dépendance suivante pour la pulsation du mode fondamental en fonction du désaccord d'impédance acoustique :

$$\omega = \arctan\left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)\frac{2V_1}{h} \tag{2.31}$$

En condition libre, le terme en arc tangente tend vers $\frac{\pi}{2}$ et on retrouve l'expression attendue. En revanche pour la condition rigide, la fréquence tend vers zéro pour ce mode. Cependant, le deuxième mode vérifiant l'annulation du déterminant correspond bien à la fréquence attendue. Ce résultat est expliqué sur la figure 2.13. En changeant l'impédance acoustique Z_2 du milieu extérieur, les conditions aux limites sont modifiées, et une partie de l'onde acoustique peut se propager dans le milieu extérieur. Ainsi, en augmentant Z_2 , la contrainte à l'interface n'est plus nulle à l'interface. La demi-longueur d'onde acoustique n'est plus un multiple de l'épaisseur de la plaque. Dans le cas limite des conditions rigides, les contraintes sont identiques dans toute la plaque et présente donc une longueur d'onde infinie avec une pulsation nulle. Le mode fondamental en condition rigide correspondant à une demi-longueur d'onde, provient du premier harmonique en condition libre comme il est montré sur la figure 2.13.



Figure 2.13 Représentation des contraintes en fonction du désaccord d'impédance acoustique entre la plaque Z_1 et le milieu extérieur Z_2 . En condition libre, les contraintes sont nulles à l'interface alors qu'en condition rigide, les contraintes sont maximales.

En reprenant les impédances acoustiques considérées pour les couches de ligands dans l'étude de Lee et al.¹⁵, le décalage fréquentiel du mode respiration des plaquettes de CdSe en fonction du type de ligands ne peut être interprété par cette approche basée sur la délocalisation de l'onde acoustique dans le milieu extérieur. En effet, la diminution de la fréquence, par rapport au cas de la plaquette nue, calculée par ce modèle varie de seulement 3 à 5 % entre les ligands octanethiol (OT) et octadécanethiol (ODT), alors que la différence mesurée varie de 20 à 35 %. Bien que le modèle d'effet de masse inertielle semble reproduire la diminution de la fréquence du mode de respiration des plaquettes, cette interprétation présente certaines limites.

2.3.3.iii Limite de l'approche effet de masse des ligands

On observe sur la figure 2.11B, que le modèle effet de masse inertielle considérant des nanoplaquettes de six monocouches reproduit bien les fréquences des nano-plaquettes de cinq monocouches avec les ligands thiolés mais présente une légère déviation pour les ligands de plus grande masse molaire. Pour les nano-plaquettes de cinq monocouches avec l'acide oléique, le désaccord avec le modèle est plus important mais a déjà été observé dans l'étude précédente pour les plus petites tailles²³. Pour étudier cet effet en taille, cette même série de mesures en spectroscopie Raman basses fréquences a été réalisée pour des plaquettes de quatre et trois monocouches. Si l'accord avec le modèle effet de masse est toujours bon pour les plaquettes de quatre monocouches, dans le cas des trois monocouches, les fréquences mesurées présentent une forte déviation. Les fréquences calculées par le modèle effet de masse supposent que le module élastique est toujours égal à celui d'un solide massif de maille zinc blende et que le taux de recouvrement des ligands est maximal. Tous les atomes de cadmium à la surface de la plaquette sont liés à un ligand. Ces hypothèses sur les propriétés mécaniques des plaquettes peuvent être vérifiées par imagerie en microscopie électronique à transmission d'une part et par diffraction de rayons X d'autre part. En effet, ces deux mesures permettent d'observer les modifications morphologiques (modification de la surface) ou structurelles (modification du paramètre de maille) de la plaquette de CdSe induites par la couche de ligands.

2.3.3.iv Modification de la morphologie des nano-plaquettes par les ligands

Des images de microscopie électronique à transmission, représentées sur la figure 2.14 ont ainsi été réalisées pour caractériser les nano-plaquettes de trois monocouches de CdSe. Comme nous pouvons le voir, les plaquettes s'enroulent plus ou moins en fonction des ligands présents à leur surface. Cette observation laisse penser que les ligands induisent des contraintes à la surface des plaquettes. Sur la série d'images des plaquettes avec les ligands thiolés (OT à ODT), on observe que plus la masse des ligands est grande, plus la plaquette est déroulée. Par ailleurs, l'enroulement semble aussi dépendre du type de liaison entre la plaquette et les ligands. La morphologie des plaquettes est en effet très différente pour les ligands ODT (liaison avec atome de soufre) et les ligands OA (liaison avec atome d'oxygène) alors qu'ils ont une masse molaire similaire. L'enroulement des plaquettes peut réduire le taux de recouvrement des ligands. Ainsi le taux de recouvrement dans le modèle de masse inertielle devient un paramètre ajustable en fonction du type de ligands à la surface de la plaquette. Cependant, réduire le taux de recouvrement implique une augmentation de la fréquence de vibration, ce qui ne coïncide pas avec les mesures expérimentales qui sont à plus basses fréquences par rapport au modèle. Ces modifications morphologiques peuvent aussi être la signature de changement des propriétés élastiques du matériau.



Figure 2.14 Images TEM de la morphologie de plaquettes de 3 monocouches en fonction du type de ligands.

Pour confirmer cette hypothèse, des mesures par diffraction à rayons X ont aussi été réalisées sur ces échantillons. Les mesures montrent des modifications du paramètre de maille en fonction de la nature du ligand (figure 2.15). Premièrement, il y a une modification de la symétrie cubique de la structure avec un paramètre de maille différent dans le plan et hors du plan de la plaquette. Par ailleurs, le paramètre de maille diminue à mesure que la masse du ligand augmente. Cette mesure confirme donc que la structure des nano-plaquettes est modifiée par rapport au réseau cristallin zinc blende de CdSe indiquée par la ligne en pointillé sur la figure 2.14 (6,08 Å). Ces modifications de paramètres de maille ne peuvent être décorélées de changements dans les propriétés élastiques du matériau.

Une modification du paramètre de maille induit une modification du module élastique qui a été estimé par Tristan Albaret (ILM). Les calculs réalisés sur des systèmes infinis de CdSe zinc blende indiquent que pour des changements du paramètre de maille de l'ordre de ceux mesurés par diffraction à rayon X, le module élastique est modifié de quelques pourcents. Ces calculs sont réalisés pour des systèmes infinis latéralement et donc l'effet de la déformation de la surface par l'enroulement ne peut pas être pris en compte. Le modèle de masse inertielle doit donc prendre en compte une modification des propriétés élastiques des nano-plaquettes. Cette modification dépend aussi du type de ligand. En effet dans le cas de l'acide oléique on voit que le paramètre de maille hors plan augmente fortement tandis qu'il diminue peu dans le cas des ligands thiolés, le changement de la constante élastique sera donc différent et potentiellement plus important que pour les ligands thiolés pour lesquels la déformation est principalement dans le plan de la plaquette.



Figure 2.15 Paramètre de maille, mesuré par diffraction à rayons X, dans et hors du plan de nanoplaquettes CdSe 3 monocouches en fonction du type de ligands. Dans le cas des ligands thiolés (ODT, HDT, DDT et OT), le paramètre de maille est principalement allongé dans le plan de la plaquette alors que pour l'acide oléique (OA), il est fortement augmenté hors du plan.

Les mesures par imagerie TEM et diffraction à rayons X indiquent de possibles modifications du taux de recouvrement et des paramètres élastiques. En estimant le changement du module élastique à partir des mesures du paramètre de maille et du taux de recouvrement pour chaque ligand, le modèle de masse inertielle peut interpréter les fréquences expérimentales. Ces transformations sont cependant difficilement quantifiables à partir de ces mesures. L'effet sur la fréquence du mode vibration de la diminution de la masse surfacique et du module élastique est difficile à décorréler dans nos mesures. De plus, la structure cristalline n'étant plus cubique, le module élastique à considérer pour calculer la fréquence du mode de respiration n'est plus C_{11} mais C_{33} . D'autres analyses théoriques et expérimentales sont en cours pour approfondir notre interprétation.

2.3.4 Phonons optiques ou phonons acoustiques ?

Les modes de Lamb proviennent du confinement d'une onde acoustique. Pour les nano-plaquettes, la longueur de confinement est de quelques liaisons atomiques et l'approche par les phonons acoustiques peut être remise en cause. Se pourrait-il que les modes observés soient dus à des phonons optiques ?

2.3.4.i Présentation des résultats obtenus par calcul ab initio

A. I. Lebedev²⁷ a récemment effectué des calculs ab initio de dynamique de réseau pour des nanoplaquettes de CdSe de différentes épaisseurs. Les nano-plaquettes sont modélisées avec une surface d'atomes de cadmium présentant une charge compensée pour les calculs par une couche d'atome de fluor ou de chlore. Ce choix entraine peu de modifications sur les fréquences de vibration calculées et ces atomes s'arrangent au niveau des positions vacantes des atomes de sélénium. Une représentation schématique de l'arrangement atomique dans la plaquette est représentée en figure 2.16. L'étude est réalisée pour des épaisseurs de CdSe allant de deux à six monocouches et la surface des plaquettes est libre de toute contrainte.

Les modes de vibration sont calculés dans et hors du plan de la plaquette mais dans cette partie nous nous limiterons au cas des phonons hors du plan ne présentant pas de dispersion. L'étude détaillée de ces modes est expliquée avec une plaquette de trois monocouches présentant neuf atomes par maille. Il existe ainsi $3 \times 9 = 27$ modes de vibrations dont 3 modes acoustiques correspondant à la translation de la plaquette dans les trois directions de l'espace et 24 modes optiques. Parmi ces modes, 16 modes optiques ont un déplacement dans le plan et 8 autres modes ont un déplacement hors du plan de la plaquette. En caractérisant le déplacement de chaque atome pour ces modes de vibrations, il est constaté qu'ils sont similaires à des modes de Lamb. Ces modes de vibration étant de nature optique, ils sont qualifiés de quasi-Lamb par A. I. Lebedev.

A. I. Lebedev a analysé la projection des vecteurs propres de ces modes de vibration quasi-Lamb de la plaquette dans la base des modes propres de vibration du matériau massif (longitudinal acoustique et optique, transverse acoustique et optique). Ainsi, il a été possible d'étudier la contribution relative des modes acoustique et optique longitudinales dans les modes quasi-Lamb. Pour une nano-plaquette de trois monocouches, les trois premiers modes quasi-Lamb proviennent principalement des phonons acoustiques longitudinaux. Les phonons optiques longitudinaux contribuent majoritairement pour les trois modes quasi Lamb suivant et les deux derniers sont des modes de surface où seuls les atomes de fluor se déplacent. Le premier mode de vibration de chaque type, avec le déplacement de chaque atome, est représenté dans la figure 2.16.



Figure 2.16 Sur la gauche, représentation schématique d'une plaquette CdSe de 3 monocouches en structure zinc blende. A droite, représentation des déplacements atomiques pour le premier mode de vibration de chaque type (acoustique, optique, surface) des modes quasi-Lamb.²⁷

Le calcul des différents modes quasi-Lamb a été effectué pour des plaquettes de 2 à 6 monocouches et ont été comparé aux résultats expérimentaux obtenues sur les nano-plaquettes de CdSe recouvertes d'acide oléique²³. L'accord n'est pas bon mais l'auteur remarque qu'il devient bon si l'on considère que les nano-plaquettes synthétisées sont plus épaisses d'une monocouche. L'auteur remet en cause l'approche du modèle effet de masse comme l'épaisseur de la couche de ligand est similaire à celle de la plaquette. Il propose d'utiliser plutôt une approche avec le modèle cœur coquille pour interpréter la fréquence de ces modes.

2.3.4.ii Commentaires sur l'étude des modes quasi-Lamb

Je propose dans cette partie une autre interprétation des résultats théoriques obtenus par A. I. Lebedev en considérant le caractère acoustique des modes de vibrations de plus bas ordre.

Comme il a été montré précédemment, la détermination de l'épaisseur des plaquettes de CdSe est obtenue de façon fiable par spectroscopie d'absorption en mesurant l'énergie de l'exciton. Il est intéressant de noter que les atomes de fluor se placent aux positions vacantes de sélénium. De plus, en étudiant les déplacements calculés pour les modes quasi-Lamb, il est possible d'observer que le confinement de l'onde est défini sur l'épaisseur de la plaquette et les deux couches d'atomes de fluor. Ainsi, les déplacements des modes de vibration pour la plaquette de trois monocouches correspondent en réalité à un confinement sur quatre monocouches. Cet effet est similaire à celui observé sur l'énergie de l'exciton pour les nano-plaquettes de CdSe recouvert de ligands thiolés. Les fréquences théoriques de A. I. Lebedev sont obtenues pour une plaquette nue car la couche d'atomes de fluor fait partie intégrante de la plaquette. Ces résultats ne peuvent pas être comparés aux fréquences expérimentales de nano-plaquettes recouvertes de ligands organiques. Il a été montré que la déviation par rapport au modèle de Lamb provient de l'effet de masse inertielle et ne peut pas être expliquée par le modèle cœur coquille à cause du fort désaccord d'impédance acoustique entre la plaquette CdSe et la couche de ligands. Les fréquences calculées par A. I. Lebedev sont donc comparées à celles d'une plaquette sans contrainte à sa surface. Ainsi en déplaçant la courbe des fréquences du premier mode quasi-Lamb pour des plaquettes d'une

monocouche plus épaisse, à cause des atomes de fluor, il est observé un bon accord avec les fréquences du modèle de Lamb libre sur la figure 2.17.



Figure 2.17 Comparaison du modèle de Lamb avec les fréquences, obtenues par des calculs ab initio, sur les modes quasi Lamb avec un caractère acoustique de nano-plaquettes CdSe stabilisées par des atomes de fluor.

L'attribution du caractère acoustique ou optique a été obtenue de façon calculatoire par A. I. Lebedev mais il est possible de le faire aussi plus simplement en étudiant le déplacement de chacun des atomes. Comme il est possible de le voir sur la figure 2.16 et 2.17, les modes acoustiques correspondent aux modes où il existe un déplacement en phase avec un des atomes adjacents. Le premier mode présente une demi-longueur d'onde acoustique $\Lambda/2$ et possède un déplacement similaire à celui du mode de respiration où le déplacement est maximal aux extrémités. Les deux autres modes sont des harmoniques du mode de respiration de l'épaisseur avec un confinement de l'onde acoustique Λ et $3/2 \Lambda$. Le déplacement des atomes impliqués dans ces trois modes avec la comparaison d'une longueur d'onde acoustique sont représentés sur la figure 2.17 dans le cas d'une plaquette CdSe de 3 monocouches. En plus du mode fondamental, les fréquences de vibration des harmoniques du modèle sont aussi en bon accord avec les modes acoustiques d'ordre supérieur.

Sur la figure 2.17, il est intéressant de remarquer que le nombre de modes acoustiques possibles dans une plaquette est déterminé par le nombre de monocouches la composant. En effet, pour la plaquette CdSe de 2 monocouches, auxquelles il faut ajouter une monocouche due aux atomes de fluor, il n'existe que le mode fondamental et le premier harmonique pour le mode de respiration. Dans le cas représenté de la plaquette CdSe de 3 monocouches, le deuxième harmonique est le dernier mode présentant une oscillation en phase avec les atomes adjacents. Le quatrième mode calculé par Lebedev a alors un caractère optique. La fréquence de ces trois modes, faisant intervenir principalement le phonon optique longitudinal, est proche de la fréquence de ce dernier pour le matériau massif.

Ainsi cette approche calculant la fréquence des phonons optiques pour des plaquettes de quelques monocouches permet de retrouver les mêmes modes et fréquences de vibration que l'approche acoustique avec le modèle de Lamb. Les modes de vibration du modèle de Lamb sont formés à partir de mode optique avec une oscillation des atomes adjacents en phase.

2.4 Conclusion

Les modes de vibration obtenus par le modèle cœur coquille dépendent du désaccord d'impédance acoustique entre le cœur et la coquille. En cas de fort désaccord, les modes de vibration du système correspondent principalement aux vibrations du cœur et de la coquille indépendante. Une hybridation des modes est observée lorsque les deux vibrations sont résonantes. Il est nécessaire de caractériser la part relative des déplacements du cœur et de la coquille pour interpréter les modes de vibration obtenus par le modèle cœur coquille. Du fait de la forte différence d'impédance acoustique, la fréquence du mode de cœur reste similaire à celle obtenue avec le modèle de Lamb. Toutefois le modèle cœur coquille ne permet pas d'expliquer la diminution de la fréquence des modes de vibration avec la présence de ligand. Dans le cas où le cœur et la coquille présentent une impédance acoustique similaire, le confinement acoustique est réduit et les modes correspondent à des vibrations de l'ensemble avec une élasticité moyenne du cœur et de la coquille.

La diminution de fréquence observée pour les petites particules colloïdales est interprétée par le modèle effet de masse. La couche de ligand en surface peut être considérée comme une masse inertielle modifiant les conditions de contrainte à la surface par rapport au modèle de Lamb. L'étude réalisée sur les nano-plaquettes de CdSe les plus fines montrent qu'en plus de l'effet de masse, la couche de ligands induit des modifications structurelles. Ces modifications ont pu être observées en fonction du type de ligand sur la morphologie de la plaquette par imagerie TEM et sur le paramètre de maille par diffraction rayon X. Il a aussi été montré que les calculs ab initio sur les phonons optiques pour des systèmes similaires de quelques liaisons atomiques, sont en accord avec l'approche acoustique du modèle de Lamb.

La réinterprétation des résultats sur les nanoparticules cœur-coquille de CdSe obtenus par E. Lee et al.¹⁵ et l'étude du mode de respiration des nano-plaquettes ont montré dans ce chapitre que l'approche du modèle de Lamb affiné avec l'effet de masse permet toujours d'interpréter les modes de vibration de systèmes de quelques nanomètres. Dans le chapitre suivant, les limites du modèle de Lamb sont étudiées et comparées avec la dynamique moléculaire dans le cas de petits agrégats d'or stabilisés par des ligands.

Bibliographie

- Voisin, C.; Del Fatti, N.; Christofilos, D.; Vallée, F. Time-Resolved Investigation of the Vibrational Dynamics of Metal Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2000, 164 (1–4), 131–139. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00347-0.
- (2) Saviot, L.; Murray, D. B. Long Lived Acoustic Vibrational Modes of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93 (5), 055506.
 https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.055506.
- (3) Graf, C.; Van Blaaderen, A. Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications. *Langmuir* **2002**, *18* (2), 524–534. https://doi.org/10.1021/la011093g.
- (4) Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesnert, U. Bright and Stable Core-Shell Fluorescent Silica Nanoparticles. *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 113–117. https://doi.org/10.1021/nl0482478.
- (5) Zeng, H.; Li, J.; Wang, Z. L.; Liu, J. P.; Sun, S. Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe3O4 Nanoparticles. *Nano Lett.* **2004**, *4* (1), 187–190. https://doi.org/10.1021/nl035004r.
- (6) Faure, A. C.; Barbillon, G.; Ou, M.; Ledoux, G.; Tillement, O.; Roux, S.; Fabregue, D.; Descamps, A.; Bijeon, J. L.; Marquette, C. A.; et al. Core/Shell Nanoparticles for Multiple Biological Detection with Enhanced Sensitivity and Kinetics. *Nanotechnology* 2008, 19 (48). https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/48/485103.
- Sershen, S. R.; Westcott, S. L.; West, J. L.; Halas, N. J. An Opto-Mechanical Nanoshell-Polymer Composite. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2001, 73 (4), 379–381. https://doi.org/10.1007/s003400100689.
- (8) Rashidi-Huyeh, M.; Volz, S.; Palpant, B. Non-Fourier Heat Transport in Metal-Dielectric Core-Shell Nanoparticles under Ultrafast Laser Pulse Excitation. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 2008, 78 (12), 1–8. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.125408.
- Crut, A.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Time-Domain Investigation of the Acoustic Vibrations of Metal Nanoparticles: Size and Encapsulation Effects. *Ultrasonics* 2015, 56, 98–108. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.02.013.
- (10) Crut, A.; Juvé, V.; Mongin, D.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Vibrations of Spherical Core-Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, 83 (20), 1–9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205430.
- (11) Mongin, D.; Juvé, V.; Maioli, P.; Crut, A.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Sánchez-Iglesias, A.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Acoustic Vibrations of Metal-Dielectric Core-Shell Nanoparticles. *Nano Lett.* 2011, *11* (7), 3016–3021. https://doi.org/10.1021/nl201672k.

- (12) Fernandes, B. D.; Vilar-Vidal, N.; Baida, H.; Massé, P.; Oberlé, J.; Ravaine, S.; Treguer-Delapierre, M.; Saviot, L.; Langot, P.; Burgin, J. Acoustic Vibrations of Core-Shell Nanospheres: Probing the Mechanical Contact at the Metal-Dielectric Interface. J. Phys. Chem. C 2018, 122 (16), 9127–9133. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12559.
- (13) Murray, D. B.; Saviot, L. Phonons in an Inhomogeneous Continuum: Vibrations of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, 69 (9), 1–9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094305.
- (14) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Lermé, J.; Broyer, M. Resonant Raman Scattering by Quadrupolar Vibrations of Ni-Ag Core-Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. B* 2002, 65 (16), 1–5. https://doi.org/10.1103/physrevb.65.165422.
- (15) Lee, E. M. Y.; Mork, A. J.; Willard, A. P.; Tisdale, W. A. Including Surface Ligand Effects in Continuum Elastic Models of Nanocrystal Vibrations. J. Chem. Phys. 2017, 044711 (147). https://doi.org/10.1063/1.4995439.
- (16) Crut, A.; Maioli, P.; Fatti, N. Del; Vallée, F.; Parmigiani, F. Acoustic Vibrations of Metal Nano-Objects: Time-Domain Investigations. *Phys. Rep.* 2015, 549, 1–43. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.09.004.
- (17) Goodfellow, B. W.; Yu, Y.; Bosoy, C. A.; Smilgies, D. M.; Korgel, B. A. The Role of Ligand Packing Frustration in Body-Centered Cubic (Bcc) Superlattices of Colloidal Nanocrystals. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6 (13), 2406–2412. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00946.
- (18) Selfridge, A. R. Approximate Material Properties in Isotropic Materials. *IEEE Trans.* Sonics Ultrason. **1985**, 32 (3), 381–394.
- (19) DelRio, F. W.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Cook, R. F. Elastic and Adhesive Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94 (13), 131909. https://doi.org/10.1063/1.3111440.
- (20) Mork, A. J.; Lee, E. M. Y.; Tisdale, W. A. Temperature Dependence of Acoustic Vibrations of CdSe and CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals Measured by Low-Frequency Raman Spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2016, *18* (41), 28797–28801. https://doi.org/10.1039/C6CP05683K.
- (21) Alonso-Redondo, E.; Schmitt, M.; Urbach, Z.; Hui, C. M.; Sainidou, R.; Rembert, P.; Matyjaszewski, K.; Bockstaller, M. R.; Fytas, G. A New Class of Tunable Hypersonic Phononic Crystals Based on Polymer-Tethered Colloids. *Nat. Commun.* 2015, 6 (1), 8309. https://doi.org/10.1038/ncomms9309.
- Huang, G.-Y.; Liu, J.-P. Effect of Surface Stress and Surface Mass on Elastic Vibrations of Nanoparticles. *Acta Mech.* 2013, 224 (5), 985–994. https://doi.org/10.1007/s00707-012-0803-0.
- (23) Girard, A.; Saviot, L.; Pedetti, S.; Tessier, M. D.; Margueritat, J.; Gehan, H.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Mermet, A. The Mass Load Effect on the Resonant Acoustic Frequencies of Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *Nanoscale* 2016, 8 (27), 13251–13256. https://doi.org/10.1039/c5nr07383a.

- (24) Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 (49), 16504–16505. https://doi.org/10.1021/ja807724e.
- (25) Ithurria, S.; Tessier, M. D.; Mahler, B.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Efros, Al. L. Colloidal Nanoplatelets with Two-Dimensional Electronic Structure. *Nat. Mater.* 2011, 10 (12), 936–941. https://doi.org/10.1038/nmat3145.
- (26) Deligoz, E.; Colakoglu, K.; Ciftci, Y. Elastic, Electronic, and Lattice Dynamical Properties of CdS, CdSe, and CdTe. *Phys. B Condens. Matter* **2006**, *373* (1), 124–130. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.11.099.
- (27) Lebedev, A. I. Lattice Dynamics of Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets and Their Raman and Infrared Spectra. *Phys. Rev. B* 2017, *96* (18), 184306. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.184306.

Chapitre 2 : Effet environnementaux sur les modes de vibration des nanoparticules

Chapitre 3

Modes vibrationnels d'agrégats d'or synthétisés par voie chimique 3

Modes vibrationnels d'agrégats d'or synthétisés par voie chimique

3.1 Synthèse et caractérisation d'agrégats d'or Au₆(dppp)₄, Au₉(PPh₃)₈, Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(pMBA)₁₈

- 3.1.1 Synthèse chimique
- 3.1.2 Spectrométrie de masse et caractérisation optique
- 3.1.3 Structure des agrégats

3.2 Mesure de modes Raman basses fréquences d'agrégats d'or

- 3.2.1 Modes de vibration des agrégats observés par spectroscopie Raman basses fréquences
- 3.2.2 Identification de l'origine des modes de vibration : étude Raman en température
- 3.3 Modélisation par dynamique moléculaire des modes collectifs des agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈
- 3.4 Identification des modes de vibration des agrégats Au₆(dppp)₄, Au₉(PPh₃)₈ et Au₂₅(SG)₁₈ par la mécanique des milieux continus
- 3.4.1 Définition de la taille des agrégats pour le modèle de Lamb
- 3.4.2 Interprétation des modes vibrationnels des agrégats en considérant le modèle cœur coquille
- 3.4.3 Interprétation des modes vibrationnels des agrégats en considérant l'effet de masse
- 3.4.4 Comparaison des propriétés vibrationnelles des agrégats synthétisés par voie chimique et par voie physique
- 3.5 Limites du modèle de Lamb pour décrire les modes vibrationnels collectifs d'agrégats d'or
- 3.5.1 Effet des ligands sur les modes vibrationnels :Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(pMBA)₁₈
- 3.5.2 Effet de la température sur les modes vibrationnels : Au₂₅(pMBA)₁₈

3.6 Conclusion

Le chapitre précédent a montré que le modèle de Lamb est applicable pour décrire les modes propres de vibration d'objets nanométriques bien que ce dernier soit basé sur la théorie des milieux continus. L'objet de ce chapitre est de sonder les limites du modèle de Lamb en étudiant les propriétés vibrationnelles de petits agrégats d'or colloïdaux par spectroscopie Raman basses fréquences. Dans un premier temps, les trois tailles d'agrégats étudiés, Au₆, Au₉, Au₂₅, sont décrites et leurs signatures vibrationnelles mesurées par spectroscopie Raman basses fréquences sont présentées. L'identification des modes de vibration est d'abord réalisée via une étude en température, puis les fréquences obtenues sont comparées à des calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) permettant d'identifier la nature des modes de vibration observés dans les spectres Raman basses fréquences des agrégats Au₆ et Au₉. Ces résultats sont ensuite interprétés en utilisant l'approche des milieux continus en considérant le modèle de Lamb et l'effet de masse inertielle. Finalement, dans la dernière partie de ce chapitre, je discute des limites du modèle de Lamb.

3.1 Synthèse et caractérisation d'agrégats d'or Au₆(dppp)₄, Au₉(PPh₃)₈, Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(pMBA)₁₈

3.1.1 Synthèse chimique

Nous avons étudié trois d'agrégats Au₆, Au₉ et Au₂₅ de tailles différentes synthétisés par voie chimique. Les remarquables progrès des techniques de synthèse chimique permettent dorénavant d'étudier une grande quantité d'agrégats, possédant une faible dispersion en taille, sous forme de poudre. La dispersion en taille entraine un élargissement des pics sur les spectres Raman basses fréquences¹ et peut par exemple rendre difficile la mesure de la fréquence de vibration du mode de respiration de nanoparticules d'or.² De plus, dans le cas des mesures réalisées par l'équipe de Martin Moskovits sur des agrégats d'argent obtenus par voie physique, il existe une dispersion en taille due à la fragmentation des agrégats. Cet effet peut compliquer l'interprétation des spectres Raman.³

Les agrégats Au₆ et Au₉ sont stabilisés dans notre cas par des ligands phosphorés et proviennent d'une collaboration avec B. Donoeva de l'université d'Utrecht (Pays-Bas). Les procédés de synthèse de Au₆(dppp)₄ (1,3-bis(diphenylphosphino)propane abrégé en dppp) et Au₉(PPh₃)₈ (triphenylphosphine abrégé en PPh₃) sont décrits respectivement dans les publications de Van der Velden et al.⁴ et de Wen et al⁵. Au₂₅(SG)₁₈ est un agrégat d'or stabilisé par 18 ligands thiolés (glutathion abrégé en SG). Ce même agrégat peut être étudié avec un autre type de ligand thiolé (acide para-mercaptobenzoïque abrégé en pMBA). Ces deux agrégats proviennent d'une collaboration avec F. Bertorelle de l'ILM et la synthèse détaillée est reproduite dans l'article Bertorelle et al.⁶

3.1.2 Spectrométrie de masse et caractérisation optique

3.1.2.i Spectrométrie de masse

L'imagerie TEM ne permet pas d'estimer efficacement la dispersion en taille des agrégats en raison de leur faible diamètre. Cette mesure a donc été réalisée par spectrométrie de masse à l'Institut Lumière Matière. Le principe de la mesure par spectrométrie de masse est de générer des ions en phase gazeuse à partir de l'échantillon et de les séparer selon le ratio de la masse et de l'état de charge (m/z). L'analyse en masse est ainsi basée sur la méthode de temps de vol (TOF, Time Of Flight). Les ions sont accélérés par un champ électrique et le temps pour atteindre le détecteur est relié au rapport m/z des ions. Le spectromètre est donc constitué d'une source d'ion, d'un analyseur en masse et d'un détecteur. Le spectromètre de masse utilisé est un spectromètre à temps de vol avec une source électro spray d'ionisation.

Les poudres Au₆ et Au₉ sont d'abord dissoutes respectivement dans l'acétonitrile et le méthanol. Le choix du solvant est imposé par la solubilité et la stabilité des agrégats. Les agrégats Au₆ et Au₉ sont chargés positivement et ont pour contre ions les ions nitrates NO₃⁻. Les agrégats Au₂₅ avec les deux ligands thiolés sont chargés négativement et ont pour contre ions, les ions sodium Na⁺. Les deux poudres des agrégats Au₂₅ sont dissoutes dans de l'eau distillée. Pour transférer les ions formés en phase liquide vers un milieu gazeux, nous utilisons la source électro spray qui est une méthode largement utilisée. La solution est pulvérisée sous la forme de microgouttelettes sous un fort champ électrique. L'accumulation des charges dans les gouttelettes induit leur fission et le solvant s'évapore pour obtenir les ions désolvatés.

Sur les figures 3.1.A et 3.1.B, les spectres de masse des solutions de Au₆ et Au₉ présentent principalement un seul pic correspondant respectivement à $[Au_6(dpp)_4]^{2+}$ et $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$. Un seul état de charge est observé pour chacun de ces agrégats et le massif isotopique du pic de masse en encart confirme l'attribution. Un grand nombre des éléments chimiques existent sous la forme de plusieurs isotopes. Les isotopes ont le même nombre de protons et d'électrons mais diffèrent par le nombre de neutrons. Ils ont donc des masses différentes. Le massif isotopique tient compte de la distribution en isotopes de chaque atome constitutif de l'agrégat. Sur les figures 3.1.C et 3.1.D, les spectres de masses des deux solutions Au_{25} présentent plusieurs pics correspondant aux différents états de charges de $[Au_{25}(SG)_{18}]^{n-}$ et $[Au_{25}(pMBA)_{18}]^{n-}$. L'étude du massif isotopique des pics permet de corréler cette attribution en considérant que le cluster d'or porte une charge négative. Les autres charges négatives proviennent de la déprotonation du groupe carboxylique.⁶ L'état de charge n de l'agrégat peut s'écrire sous la forme $[M - (n-1)H^+]^{n-}$ avec M l'agrégat métallique et (n-1) protons en moins sur les groupes carboxyliques des ligands.



Figure 3.1 Spectre de masse avec source d'ionisation électro spray en mode positif des solutions $[Au_6(dpp)_4]^{2+}$ (A) et $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ (B) respectivement dans l'acétonitrile et le méthanol. En encart, comparaison du massif isotopique expérimental et simulé pour respectivement les états de charge 2+ et 3+. (C) et (D), Spectre de masse avec source d'ionisation électro spray en mode négatif pour solution aqueuse. Les différents états sont notés n et il est principalement observé $[Au_{25}(SG)_{18}]^{n-}$ (C) et $[Au_{25}(PMBA)_{18}]^{n-}$ (D). La comparaison expérimentale avec le spectre simulé est réalisée respectivement pour le massif isotopique à l'état de charges 5- et 3-.

3.1.2. ii Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie UV/visible d'absorption est largement utilisée pour déterminer la taille des nanoparticules d'or en solution. Dans le cadre de l'approximation dipolaire pour les grosses particules, il est montré que la résonance plasmon de surface se décale vers le rouge lorsque la taille augmente. Pour des objets de diamètre inférieur à 2 nm, la résonance de plasmon de surface n'est plus observable^{7,8} par perte de la continuité des niveaux électroniques. Pour les agrégats de petites tailles, le spectre d'absorption UV/visible présente des pics discrets dépendant de la taille et de la géométrie de l'agrégat. Ces pics d'absorption proviennent de transitions électroniques moléculaires dues aux niveaux électroniques discrets de l'agrégat⁹. Typiquement, pour les agrégats métalliques, la plus basse énergie de transition inter-bande augmente lorsque la taille de l'objet est réduite.

Sur la figure 3.2, le spectre d'absorption de $Au_6(dppp)_4$ est très différent de ceux des autres agrégats. Il présente un pic absorption très intense à 587 nm, distinct de la bande large d'absorption dans l'ultraviolet. Les spectres des deux agrégats Au_{25} présentent un spectre d'absorption similaire. Dans la littérature^{6,9}, il est observé que les bandes d'absorptions dépendent peu du type de ligand thiolé pour les agrégats de type $Au_{25}(SR)_{18}$.



Figure 3.2 (A) Spectroscopie UV-Visible des agrégats $Au_{25}(pMBA)_{18}$ dans l'eau (ligne noire en pointillé), $Au_{25}(SG)_{18}$ dans l'eau (ligne verte). (B) Spectroscopie UV-Visible des agrégats $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ dans méthanol (ligne bleue en pointillé) et $[Au_6(dppp)_4]^{2+}$ dans acetonitrile (ligne rose).

La structure électronique particulière de $Au_6(dppp)_4$ provient de la structure de l'agrégat présentant un cœur tétraédrique d'or auquel sont rattachés deux atomes d'or appelés « exo » ¹⁰. Des calculs par DFT¹⁰ ont été réalisés pour déterminer les niveaux électroniques de $Au_6(dppp)_4$ et interpréter le spectre d'absorption. Les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires de Au₉(PPh₃)₈ ont aussi été calculés¹¹ et sont en accord avec les pics discrets présents sur le spectre d'absorption.

3.1.3 Structure des agrégats

La structure des agrégats a été déterminée par diffraction de rayons X dans le cas de $Au_6(dppp)_4^4$ et $Au_9(PPh_3)_8^5$. Une représentation schématique des structures du cœur d'or des agrégats $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)_8$ est donnée en figure 3.3. La géométrie de Au_6 est basée sur un tétraèdre et deux atomes sont liés à deux arêtes sans sommet en commun. La structure de Au_9 correspond à un plan de cinq atomes d'or et les quatre autres atomes sont de chaque côté du plan.

Les agrégats Au₂₅(Sg)₁₈ et Au₂₅(p-MBA)₁₈ stabilisés par des ligands thiolés ne peuvent pas être cristallisés ce qui rend impossible la réalisation de la diffraction de rayons X. Leur structure ne peut donc pas être déterminée expérimentalement. Il existe néanmoins des calculs DFT qui démontrent que la géométrie des agrégats Au₂₅ reste similaire pour un grand nombre de ligands thiolés⁸. Ainsi, dans la suite de l'étude, la structure du cœur d'or des agrégats Au₂₅(Sg)₁₈ et Au₂₅(p-MBA)₁₈ est supposée similaire à celle de Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈ qui a pu être déterminée par diffraction de rayons X¹². La structure de Au₂₅ présente donc un cœur d'or icosaédrique composé de treize atomes et d'une coquille de douze atomes d'or liés par les 18 atomes de soufre provenant des ligands.



Figure 3.3 a) Représentation schématique de la structure du cœur d'or pour les agrégats (A) Au₆(dppp)₄, (B) Au₉(PPh₃)₈, et (C) Au₂₅(SG)₁₈. Ce dernier présente un cœur icosaédrique de treize atomes d'or et une coquille constituée de douze atomes d'or liés par 18 atomes de soufre provenant des ligands selon trois directions dont une seule est représentée pour des raisons de clarté.

3.2 Mesure de modes Raman basses fréquences d'agrégats d'or

3.2.1 Mode de vibration des agrégats observés par spectroscopie Raman basses fréquences

Les spectres Raman basses fréquences obtenus pour les agrégats $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)_8$ sont présentés en figure 3.4. Ils ont été réalisés avec le spectromètre LabRam HR Evolution à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Ce système permet de mesurer des photons issus de la

diffusion inélastique à seulement 6 cm⁻¹ de la raie Rayleigh. Cette dernière a été retirée des spectres pour optimiser la visualisation des pics Raman. Le fond de luminescence des spectres est retiré et pour corriger le peuplement non-uniforme des niveaux vibrationnels dû à l'énergie thermique, ces derniers sont normalisés par la statistique de population de Bose-Einstein présentée dans le chapitre 1. Comme les principaux travaux s'intéressant aux modes de vibration d'agrégats métalliques ont été obtenus par spectroscopie résolue en temps^{13,14,15}, les fréquences des modes de vibration, mesurées dans ce chapitre, sont représentées en nombre d'onde et en THz pour pouvoir comparer les différents résultats.



Figure 3.4 Spectre Raman basses fréquences des agrégats Au₆(dppp)₄ (A), et Au₉(PPh₃)₈ (B), à température ambiante avec une excitation à 532 nm. Les structures du cœur d'or et du ligand de chaque agrégat sont représentées sur les spectres.

Les deux spectres présentent différents modes bien distincts mais possédant des similitudes. Les deux agrégats, $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)_8$, présentent une large bande, appelée par la suite pic 1, centrée respectivement autour de 1,34 THz et 1,24 THz, un pic (pic 2) à 3,37 THz et 2,95 THz et un dernier pic (pic 3) à 5,79 THz et 5,13 THz.

^{3.2.2} Identification de l'origine des modes de vibration : étude Raman en température

Les pics observés par spectroscopie Raman basses fréquences sur les agrégats peuvent potentiellement provenir de vibrations localisées au niveau du cœur métallique, de la coquille de ligands ou sur l'ensemble de l'agrégat (cœur + coquille). Pour pouvoir séparer les différentes contributions nous avons mesuré les spectres Raman de poudres de ligands pur. La figure 3.5 représente les spectres Raman de ces poudres (A et B) à température ambiante et à haute température ainsi que les spectres Raman des agrégats stabilisés par ces mêmes ligands (C et D). A température ambiante, un signal est observé entre 0 et 150 cm⁻¹ sur les poudres de ligands purs. Cette signature de deux larges bandes entre 10 et 150 cm⁻¹ est universelle pour les matériaux polymère amorphe¹⁶. Ce signal provient d'un ordre structural local à l'échelle du nanomètre qui peut être décrit par l'approche de la sphère élastique¹⁷. Il apparaît que ces modes vibrationnels

observés à température ambiante (courbes noires figure 3.5A et 3.5B) sont fortement diminués à 363 K lorsque les ligands sont en phase liquide : PPh₃ T_{fus}=353 K et dppp T_{fus}=338 K. Les pics Raman issus des agrégats métalliques (courbes noires figure 3.5C et 3.5D), persistent eux à haute température. Ces mesures semblent indiquer que les modes vibrationnels mesurés pour les agrégats proviennent du cœur métallique et non des ligands. Néanmoins, pour le spectre des ligands dppp et de l'agrégat Au₆(dppp)₄, un mode à 150 cm⁻¹ est observé à température ambiante dans les deux cas. Ce pic Raman provenant des ligands est toujours visible sur le spectre de Au₆(dppp)₄ à 363 K. De la même manière, les trois modes mesurés autour de 200 cm⁻¹ pour le ligand PPh₃ sont aussi observés sur le spectre de Au₉(PPh₃)₈ dans l'épaulement après le pic 3. Ces modes sont clairement dus aux ligands mais persistent sur le spectre de l'agrégat à 363K.



Figure 3.5 Spectre Raman basses fréquences de ligand pur respectivement (A) dppp et (B) PPh₃ à température ambiante et à 363 K (les deux ligands sont en phase liquide). Spectre Raman basses fréquences des agrégats (C) $Au_6(dppp)_4$, et (D) $Au_9(PPh_3)_8$, à température ambiante et à 363K.

Pour confirmer que les modes vibrationnels proviennent bien du cœur métallique, nous avons étudié la dépendance en température de la fréquence des pics 1, 2 et 3 pour les deux agrégats de 77 K à 363 K (figure 3.6). Le décalage relatif du pic en fonction de la température est mesuré pour les pics 2 (2,5% et 3,3%) et 3 (1,3% et 3,5%) respectivement pour les agrégats $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)_8$. La largeur du pic 1 ne permet pas d'estimer correctement la dépendance en température pour ce mode. Les décalages relatifs des pics 2 et 3 sont comparés à la dépendance en température des fréquences des modes acoustiques attendues pour les ligands et l'or. Pour les ligands, la mesure est effectuée en suivant la fréquence Brillouin du mode longitudinal jusqu'à

77 K. Cette variation avec la température provient des changements de la vitesse du son qui dépend du module élastique C_{11} de la poudre. Le décalage relatif avec la température pour les deux ligands est grand (dppp 22% et PPh₃ 21%). Dans le cas de l'or massif, la variation du module élastique C_{ii} et de la densité ρ avec la température a été précédemment mesurée¹⁸. Ces dépendances impliquent un déplacement de la fréquence relative $\Delta f/f$ selon :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta C_{ii}}{C_{ii}} + \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \tag{4.1}$$

Ce décalage équivaut à 2,7% pour le mode quadrupolaire, où le module élastique considéré est C_{44} et 2,1% pour le mode de respiration avec le module élastique C_{11} . Il est ainsi possible de conclure que les pics 2 et 3 des spectres Raman de Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈ sont une signature vibrationnelle du cœur d'or. La dépendance des modules élastiques C_{11} et C_{44} avec la température étant similaire, il n'est pas possible, avec ces mesures, d'identifier un caractère respiratoire ou quadrupolaire des modes de vibration.



Figure 3.6 Décalage relatif de la fréquence normalisée par la mesure à 273 K pour le pic 1 en rose, le pic 2 en rouge, le pic 3 en bleu et les ligands en noir dans le cas de (A, B) Au₉(PPh₃)₈ et (C) Au₆(dppp)₄. Les lignes en orange et vert correspondent respectivement à la dépendance théorique en température du mode quadrupolaire et de respiration pour une sphère d'or.

3.3 Modélisation par dynamique moléculaire des modes collectifs des agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈

Pour identifier les modes de vibration observés par spectroscopie Raman basses fréquences, des calculs DFT ont été réalisés, en collaboration avec N. Tarrat et N. Combe du CEMES. Ils ont simulé les fréquences des modes propres de vibration et les déplacements atomiques associés pour

les agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈. Ces calculs considèrent l'ensemble de l'agrégat en prenant en compte le cœur d'or et les ligands. La structure de ce système a été précédemment obtenue par diffraction de rayons $X^{4,5}$ et en DFT¹⁹. Ce type de simulation n'a pas pu être effectué pour les agrégats Au₂₅(Sg)₁₈ et Au₂₅(pMBA)₁₈ en raison de leur trop grand nombre d'atomes.

Parmi tous les modes de vibrations calculés, seuls quelques-uns sont actifs en Raman, mais les règles de sélection de la diffusion Raman pour ce type d'objet ne sont pas bien établies²⁰. Le critère de sélection utilisé pour cette étude considère uniquement les modes impliquant un déplacement significatif des atomes d'or qui ont une symétrie similaire aux modes quadrupolaire et de respiration du modèle de Lamb. Il a été montré avec l'étude Raman en température que les vibrations doivent être localisées au niveau du cœur métallique car elles ont le même comportement avec la température que les modules élastiques de l'or. Les modes de vibration collective du cœur d'or sont considérés. Les modes de vibration impliquant des torsions des liaisons entre les atomes ne sont pas retenus à cause de leur faible activité en Raman. A partir des mouvements d'élongation des liaisons entre atomes d'or, il est attribué un caractère quasi-quadrupolaire ou quasi-respiratoire aux modes de vibration car il s'agit des modes actifs pour les nanoparticules. Les figures 3.7 et 3.8 montrent schématiquement les modes de vibrations calculés par DFT. Les fréquences obtenues sont comparées à nos mesures expérimentales pour les agrégats $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)_8$.



Figure 3.7 Représentation schématique des déplacements principaux des atomes d'or pour les modes de vibration obtenus par les calculs DFT pour Au₆(dppp)₄ correspondants aux pics 1, 2 et 3 du spectre expérimental. En dessous de chaque schéma, la fréquence obtenue par la simulation est comparée avec la fréquence expérimentale.

Dans le cas de Au₆(dppp)₄, il est obtenu principalement deux modes de vibration avec un caractère quadrupolaire et respiratoire. Le premier mode Q_A^6 présente un déplacement de type quadrupolaire des atomes 3, 4 et 6 calculé à une fréquence de 1,37 THz. Le deuxième mode R_A^6 obtenus à 3,39

THz, est un mouvement respiratoire du tétraèdre (atomes 1,2,3 et 4). Ces deux modes Q_A^6 et R_A^6 sont attribués respectivement aux pic expérimentaux 1 (1,34 THz) et 2 (3,37 THz). Dans la gamme de fréquence correspondant au pic 3 mesuré expérimentalement (5,79 THz), aucun des modes calculés par DFT n'implique un déplacement des atomes d'or avec une activité Raman significative. Cependant, deux modes R'_A^6 et R'_B^6 présumés actifs en Raman et présentant un déplacement significatif des atomes d'or sont obtenus à plus basse fréquence (4,94 THz et 5,12 THz). Ces modes correspondent respectivement au mode d'élongation de la liaison des atomes d'or 1-2 et 3-4 en opposition de phase avec les atomes de phosphore des ligands.



Figure 3.8 Représentation schématique des déplacements principaux des atomes d'or pour les modes de vibration obtenus par les calculs DFT pour Au₉(PPh₃)₈ correspondants aux pics 1, 2 et 3 du spectre expérimental. En dessous de chaque schéma, la fréquence obtenue par la simulation est comparée avec la fréquence expérimentale. Les atomes d'or et de phosphore, provenant du ligand, sont représentés respectivement en jaune et bleu.

Dans le cas de Au₉(PPh₃)₈, on obtient quatre modes de vibration impliquant un déplacement des atomes d'or significatif. Le premier mode Q_A^9 (1,45 THz) est un mode de type quadrupolaire impliquant uniquement le déplacement des atomes d'or 1, 2, 3 et 4 dans le plan Oxz, tandis que les ligands suivent un mouvement similaire. Deux modes de vibration similaires R_A^9 et R_B^9 sont obtenus respectivement à 2,94 THz et 3,21 THz. Le mode R_A^9 correspond à un mode mixte de type respiratoire pour le déplacement des atomes 1, 2, 3 et 4 et de type quadrupolaire pour le mouvement des atomes 5, 6, 7 et 8 dans le plan Oxy. L'autre mode R_B^9 obtenu par les calculs DFT implique un déplacement de respiration de tous les atomes d'or et des ligands. Pour ces deux modes, les ligands phosphorés suivent le déplacement des atomes d'or et des ligands d'or et des ligands en opposition de phase.

Ainsi, les modes expérimentaux observés à 1,24 THz (pic 1), 2,95 THz (pic 2) et 5,13 THz (pic 3) sont attribués aux modes calculés à 1,45 THz (Q_A^9), 2,94/3,21 THz (R_A^9/R_B^9) et 5,21 THz ($R_A'^9$) respectivement. Il n'est pas possible de déterminer assurément lequel des deux modes R_A^9 et R_B^9 contribue majoritairement sur les spectres expérimentaux.

3.4 Identification des modes de vibration des agrégats Au₆(dppp)₄, Au₉(PPh₃)₈ et Au₂₅(SG)₁₈ par la mécanique des milieux continus

Les nanoparticules présentent des caractéristiques originales différentes de celles des matériaux massifs en raison du confinement électronique et d'un rapport élevé d'atomes à la surface avec différents états de valence²¹. Le modèle de Lamb est basé sur les propriétés mécaniques du solide massif et des travaux théoriques²², basés sur la simulation atomistique, ont montré que dans la gamme comprise entre Au₇₆₆ et Au₇₅, la mécanique des milieux continus reste étonnamment précise, cette dernière étant beaucoup plus contestable pour la gamme Au₄-Au₂₅²⁰. De nombreuses expériences^{2,13,14,23-25} utilisant la spectroscopie résolue en temps ou Raman à basses fréquences, ont été réalisées pour tester la validité de cette approche dans les agrégats.

3.4.1 Définition de la taille des agrégats pour le modèle de Lamb

La limite de validité de l'élasticité du modèle des milieux continus est explorée à l'échelle moléculaire. En effet, dans cette partie, les fréquences expérimentales du spectre Raman basses fréquences sont comparées avec celles calculées avec le modèle de Lamb pour les modes quadrupolaire $\ell=2$ et de respiration $\ell=0$. L'étude en température, décrite précédemment, a montré que les modes observés sur nos agrégats métalliques par spectroscopie Raman basses fréquences sont dus aux vibrations du cœur d'or. Pour appliquer le modèle de Lamb, il nous faut donc considérer uniquement la taille du cœur métallique. Afin de simplifier les calculs nous avons fait l'hypothèse que le cœur d'or est une sphère de diamètre D. Bien que cette hypothèse soit une forte approximation, des résultats récents²² théoriques et expérimentaux ont montré en effet qu'en première approximation, les modes de vibration acoustiques de petites nanoparticules non sphériques possèdent des fréquences très proches de celles des modes de Lamb d'une particule sphérique de même diamètre. De plus dans le premier chapitre, il a été montré que le cas extrême avec une variation du rapport d'aspect d'une sphère vers un cylindre infini implique seulement une diminution de la fréquence de l'ordre de 20%. L'approximation de la sphère est donc justifiée pour calculer en première estimation les modes propres de vibration des agrégats. Il existe différentes méthodes pour déterminer le diamètre de la sphère assimilée à un agrégat.

Dans une précédente étude de Maioli et al.¹⁵, les diamètres des cœurs sont estimés en considérant une structure cubique faces centrées¹⁵. Dans notre étude, le diamètre est déterminé en considérant la plus grande distance entre deux atomes d'or impliqués dans les modes de vibration préalablement identifiés en DFT. La figure 3.9 indique la distance correspondant au diamètre équivalent sur la structure des agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈. Ce diamètre équivaut respectivement à 0,3 nm et 0,6 nm.


Figure 3.9 (A) Fréquences des vibrations acoustiques en fonction du diamètre du cœur d'or données en THz et en nombre d'onde cm⁻¹. Les lignes noire et rouge correspondent respectivement aux fréquences théoriques du mode fondamental quadrupolaire et de respiration du modèle de Lamb pour une sphère d'or. Les triangles noirs représentent des fréquences expérimentales obtenues par spectroscopie résolue en temps sur des petites nanoparticules d'or²². Les modes de vibration observés par spectroscopie Raman basses fréquences sur les agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈ sont représentés respectivement par des losanges roses et des ronds bleus. (B) et (C) Représentation du diamètre équivalent pour les agrégats Au₉(PPh₃)₈ et Au₆(dppp)₄ respectivement.

La figure 3.9 montre les fréquences calculées à l'aide du modèle de Lamb en fonction du diamètre D d'une sphère libre. Les fréquences des modes quadrupolaire (ligne noire) et (ligne rouge) sont ainsi représentées. Les fréquences des modes mesurées pour $Au_6(dppp)_4$ (losange rose) et $Au_9(PPh_3)_8$ (rond bleu) sont également reportées sur cette figure pour comparaison. Nous observons ici que le modèle de Lamb, considérant que le cœur métallique des agrégats est libre, ne reproduit pas les résultats expérimentaux obtenus avec $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)_8$.

^{3.4.2} Interprétation des modes vibrationnels des agrégats en considérant le modèle cœur coquille

En effet, pour modéliser les vibrations du cœur métallique des agrégats, nous ne pouvons pas considérer que la surface de l'agrégat d'or est libre. Ces agrégats sont issus d'une synthèse colloïdale et peuvent être assimilés à une structure cœur coquille, où la coquille est constituée de la couche de ligands utilisée pour stabiliser ces structures. Cependant, l'approche cœur coquille pour ces agrégats n'est pas simple. En effet l'intégrité de la coquille est maintenue uniquement par la présence du cœur qui « tient » chaque ligand. Les couplages latéraux entre ligands étant difficilement quantifiables, les vitesses du son longitudinal et transverse dans la coquille de ligands ne sont pas connues. Le modèle cœur coquille présente donc deux paramètres libres qui sont optimisés pour ajuster les valeurs expérimentales. A partir de la structure des deux agrégats,

l'épaisseur de la coquille de ligands est estimée à 0,6 nm. Connaissant le volume et la masse de la coquille, avec le nombre de ligands la composant, nous pouvons estimer la densité de la coquille de ligands à 1,2 g.cm⁻³. En considérant ces paramètres pour la coquille, et les paramètres élastiques de l'or massif pour décrire le cœur, un couple de vitesses du son pour la couche de ligands (V_L =2000 m.s⁻¹ et V_T =1900 m.s⁻¹), reproduit les fréquences expérimentales pour les modes 1 et 2 des deux agrégats. Nous pouvons comparer ces valeurs à celles extraites des mesures Brillouin réalisées sur les poudres de ligands qui, elles, permettent de mesurer la fréquence de l'onde acoustique longitudinale. La fréquence de ce mode de vibration dépend à la fois de la vitesse acoustique longitudinale et de l'indice optique. L'indice optique de PPh₃ est mesuré autour de 1,64, donnant une vitesse longitudinale de l'ordre de 2760 m.s⁻¹. En revanche, la vitesse du son transverse obtenue implique un coefficient de Poisson négatif pour la couche de ligands. Cette hypothèse n'est pas envisageable dans notre cas puisqu'il s'agit de matériaux très particuliers qui deviennent plus épais lorsqu'on les étire perpendiculairement. Ainsi, le modèle cœur-coquille peut reproduire les fréquences expérimentales mais le couple de vitesse obtenu pour la couche de ligands organiques semble peu plausible.

Nous pouvons discuter à présent des modes obtenus avec le modèle cœur coquille et de leur localisation dans le système agrégat/ligands. En raison de la grande différence d'impédance acoustique entre le cœur d'or et la coquille de ligand, les modes obtenus par le modèle cœur coquille sont principalement localisés dans le cœur ou dans la coquille. Il n'existe qu'un faible couplage mécanique entre le cœur et la coquille, et les modes de vibration du système suivent essentiellement les fréquences du cœur ou de la coquille isolés.



Figure 3.10 Fréquences des vibrations acoustiques en fonction du diamètre du cœur d'or données en THz et en nombre d'onde. Selon le modèle de Lamb, les fréquences sont représentées en trait plein et avec le modèle cœur coquille en tirets (coquille) et en pointillé (cœur). Dans cette modélisation, la couche de ligands a une épaisseur de 0,6 nm, de densité $1.2g.cm^{-3}$ et avec les vitesses du son v_L=2000 m.s⁻¹ et v_T=1900 m.s⁻¹.

Ainsi, d'après la figure 3.10, les modes, obtenus par le modèle cœur coquille sont en accord avec les fréquences expérimentales et impliquent essentiellement un déplacement de la coquille de ligands. La fréquence des modes dépend peu du diamètre du cœur car il correspond à un mode d'épaisseur de coquille. Une faible hybridation des modes de cœur et de coquille est observée lorsqu'ils sont tous les deux en résonance. Or, d'après l'étude Raman en température, les modes observés proviennent du cœur d'or. Dans ce cas, la fréquence des modes obtenus avec le modèle cœur coquille est proche de celle donnée par le modèle de Lamb et ne peut donc pas expliquer le décalage vers les plus basses fréquences des modes de vibration mesurés pour $Au_6(dppp)_4$ et $Au_9(PPh_3)$.

Nous avons vu au chapitre 2, qu'il existe une autre façon de considérer la présence des ligands en prenant en compte leurs masses. En effet, dans le cas des nanoplaquettes²⁶ et des boites quantiques²⁷ la déviation par rapport au modèle de Lamb est parfaitement reproduite par cette hypothèse. Cet effet ne peut être observé que pour des objets suffisamment petits pour que la masse du cœur soit du même ordre de grandeur que celle de la couche de ligands. Le modèle de masse inertielle présenté dans le chapitre 2 est ainsi appliqué aux agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃). La masse surfacique est le seul paramètre à considérer dans ce modèle. Il est obtenu dans ce cas en calculant la surface de la sphère de diamètre D assimilé à chaque agrégat. Pour la masse présente à la surface, elle est connue à partir du nombre de ligands et leur masse molaire pour chaque agrégat. Ces calculs permettent d'obtenir la masse surfacique pour chaque agrégat (Au₆(dppp)₄ : 9,7.10⁻⁷ g.cm⁻² et Au₉(PPh₃ 3,1.10⁻⁷ g.cm⁻²). Pour étudier l'évolution de l'effet inertiel en fonction du diamètre de la particule, les masses surfaciques calculées peuvent être assimilées à une couche homogène de 0,6 nm d'épaisseur d'une densité de 1,2 g.cm⁻³. Les fréquences obtenues sont reproduites sur la figure 3.11 en fonction du diamètre du cœur métallique pour les modes quadrupolaire (ligne en pointillé rouge) et de respiration (ligne en pointillé noire).

^{3.4.3} Interprétation des modes vibrationnels des agrégats en considérant l'effet de masse



Figure 3.11 Fréquences des vibrations acoustiques en fonction du diamètre du cœur d'or données en THz et en nombre d'onde selon le modèle de Lamb en trait plein et avec l'effet de masse en pointillé. La masse surfacique est considérée pour une couche de ligands de 0,6 nm d'épaisseur et de densité 1,2 g.cm⁻³. Les flèches montrent qu'il est nécessaire de considérer les tailles de l'agrégat et de la couche d'atomes de phosphore pour l'interprétation du mode de vibration n°3 en tant que premier harmonique du mode de respiration.

Il apparait qu'en considérant la masse des ligands, l'accord entre les simulations par l'approche des milieux continus et l'expérience est plutôt bon. Contrairement au modèle cœur coquille, les modes de vibration calculés proviennent du cœur métallique. Ce résultat est en accord avec l'étude Raman en température décrite précédemment. Le caractère quadrupolaire du pic 1 est confirmé pour les deux agrégats Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈ et un mode de type respiratoire est trouvé pour le pic 2 en accord avec les calculs DFT. Ces résultats montrent que le modèle de Lamb complété de l'effet de masse est une approche valable pour déterminer les modes vibrationnels d'agrégats d'or.

D'après les calculs DFT, le pic 3 avait été attribué à un mode de respiration du cœur d'or en opposition de phase avec les ligands. Ce mode ne peut pas être expliqué uniquement avec l'effet de masse et la dynamique de la liaison or-ligand doit être considérée. Les ligands sont liés aux atomes d'or par une liaison covalente P-Au. Lorsque les atomes d'or oscillent, les ligands peuvent suivre les mouvements et agir comme une masse inertielle décrite par le modèle effet de masse. Un autre mode de vibration existe où les ligands oscillent en opposition de phase avec le cœur d'or. Ce mode implique la vibration en opposition de phase de la liaison Au-P et Au-Au d'énergie similaire^{28,29} (220 kJ.mol⁻¹). La couche d'atomes de phosphore peut ainsi être assimilée à une couche additionnelle sur le cœur d'or pour former un système hybride d'un diamètre de 1,2 nm dans le cas de l'agrégat Au₉(PPh₃)₈. Dans le modèle de Lamb, le déplacement en opposition de phase du cœur d'or et de la couche de phosphore correspond au premier harmonique du mode de respiration du système considéré homogène avec les propriétés de l'or massif. En considérant le modèle effet de masse d'une sphère de 1,2 nm, la fréquence du premier harmonique du mode de

respiration, 5,15 THz, est en très bon accord avec la fréquence expérimental du pic 3 (5,13 THz). Ces résultats par rapport au premier harmonique du mode de respiration sont reproduits sur la figure 3.11 où le pic 3 est déplacé à la taille du système hybride or/phosphore. Ces mesures semblent donc indiquer que le mode vibrationnel de respiration peut s'hybrider avec le mouvement des ligands en deux modes. Dans un cas, les ligands sont passifs dans la vibration et agissent comme une masse inertielle. Dans l'autre cas, les ligands participent dynamiquement à la vibration et ce mode peut être vu comme le premier harmonique possible.

3.4.4 Comparaison des propriétés vibrationnelles des agrégats synthétisés par voie chimique et par voie physique

Il n'existe pas d'autres études des modes vibrationnels basses fréquences sur de si petits agrégats métalliques stabilisés par des ligands, mais il est possible de comparer nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus pour les agrégats synthétisés par voie physique, c'est-à-dire sans aucun ligand en surface.

Nous avons trouvé dans la littérature des mesures sur Au_2 et Au_4 . Dans le cas d'Au₂³⁰, une fréquence de vibration de 5,82 THz a été obtenue par imagerie de photoélectron. Par ailleurs ces travaux montrent que la charge de l'agrégat revêt une grande importance car la fréquence du mode mesuré est fortement modifiée (4,59 THz) lorsque l'agrégat est chargé négativement Au_2^- .

La vibration mesurée correspond à l'élongation de la liaison entre les deux atomes d'or de l'agrégat. Elle peut être assimilée sommairement à un mode de respiration. Si l'on applique le modèle de Lamb dans ce cas, en considérant une sphère de diamètre 0,3 nm, la fréquence du mode de respiration est 10,4 THz, loin de la valeur expérimentale. Néanmoins, l'assimilation de cet agrégat à une sphère est douteuse. En considérant, Au₂ comme un bâtonnet de rapport d'aspect 2, la fréquence du mode de respiration du diamètre diminue à 8,42 THz mais ne reproduit toujours pas les valeurs expérimentales. Une étude similaire sur Au₄³¹ de géométrie triangulaire planaire mesure un mode à caractère respiratoire à 5,13 THz. Cet agrégat peut être aussi assimilé à une sphère de 0,3 nm de diamètre pour appliquer le modèle de Lamb. La théorie de Lamb ne reproduit donc pas les résultats obtenus pour les agrégats nus Au₂ et Au₄ mais semble être valable pour les agrégats stabilisés par des ligands Au₆(dppp)₄ et Au₉(PPh₃)₈.

La présence de ligands apparait ainsi jouer un rôle crucial sur les modes de vibrations des agrégats. La principale différence entre ces deux types d'agrégats est le degré de coordination. Les atomes d'or dans les agrégats nus présentent un faible degré de coordination (entre 1 et 3) tandis que les atomes d'or dans les agrégats stabilisés par des ligands présentés dans cette étude ont toujours un relativement haut degré de coordination (entre 4 et 8). Dans ce dernier cas, l'environnement électronique et les forces de rappel exercées sur les atomes d'or restent proches de ceux du matériau massif. Les mesures sur les agrégats nus semblent indiquer une première limite du modèle de Lamb pour décrire les fréquences des modes propres de vibration de ces systèmes. Dans la dernière partie de ce chapitre, une étude réalisée sur les agrégats $Au_{25}(Sg)_{18}$ et $Au_{25}(p-MBA)_{18}$ propose de montrer les limites du modèle de Lamb.

3.5 Limites du modèle de Lamb pour décrire les modes vibrationnels collectifs d'agrégats d'or

3.5.1 Effet des ligands sur les modes vibrationnels : Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(pMBA)₁₈

3.5.1.i Interprétation des modes vibrationnels de Au₂₅ en considérant l'effet de masse

Pour mesurer l'effet de la stabilisation électronique des ligands, il est nécessaire de se placer dans un cas où l'effet de masse inertielle reste faible, c'est-à-dire dans le cas où la masse du cœur devient grande comparée à la masse de la couche de ligands. Cette étude a été réalisée avec des agrégats d'or Au₂₅ où l'effet de masse est limité. Un autre avantage de ces agrégats est qu'il est aussi possible de changer la nature des ligands tout en conservant une structure de cœur d'or identique. Les propriétés vibrationnelles ont donc été étudiées pour des agrégats Au₂₅ stabilisés par deux types de ligands thiolés : le premier contient une chaîne aliphatique (Glutathion, abrévié en SG) et le deuxième une chaîne aromatique (acide 4-mercaptobenzoique abrévié en pMBA). La chaine aliphatique du ligand SG présente une liaison covalente Au-S plus forte que celle du composé aromatique pMBA³². Cela peut s'expliquer par l'effet mésomère attracteur (-M) permettant aux électrons de la liaison Au-S de se délocaliser dans le cycle phényle du ligand pMBA affaiblissant la liaison agrégat-ligand. Les spectres Raman basses fréquences des agrégats Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(p-MBA)₁₈ à température ambiante sont présentés en figure 3.12A.



Figure 3.12 (A) Spectre Raman basses fréquences des agrégats Au25(SG)18 (en vert) et Au25(p-MBA)18 (en rouge) à température ambiante avec une excitation à 532 nm. (B) Fréquences expérimentales mesurées pour les agrégats Au25 (carré vert) comparées à la théorie de Lamb avec en encart la structure vibrante correspondant à chaque mode. Les lignes en pointillé correspondent au modèle d'effet de masse. Pour le mode de respiration impliquant le cœur Au13, le modèle (en orange) considère la masse des lignads et les douze atomes d'or en couronne.

Pour l'agrégat Au₂₅(SG)₁₈, le spectre présente une large bande entre 0,3 THz et 6 THz avec une sous-structuration peu visible. Cette bande est mieux résolue dans le cas de l'agrégat Au₂₅(p-MBA)₁₈ et semble être constituée de trois modes à 1,1±0,4 THz, 1,9±0,3 THz et 2,7±0,4 THz. Dans la figure 3.12.B, les fréquences expérimentales moyennes (carré vert) sont comparées aux fréquences obtenues avec le modèle de Lamb en considérant le faible effet de masse des 18 ligands sur le cœur de 25 atomes d'or. Le diamètre du cœur de 25 atomes d'or est estimé à 1 nm alors que le calcul considérant une structure CFC obtient un diamètre de 0,93 nm. Il existe un bon accord avec le modèle effet de masse pour le pic à 1,1 THz correspondant au mode quadrupolaire et le pic à 2,7 THz pour le mode de respiration. Le pic à 1,9 THz ne peut être expliqué par l'effet de masse en considérant le système à 25 atomes d'or. Comme on peut le voir sur les schémas de la figure 3.12 B la structure de Au₂₅ est particulière. Cet agrégat peut également être vu comme un cœur icosaédrique de 13 atomes entouré d'une couche constituée de ligands et des douze atomes d'or liés aux atomes de soufre. La masse de cette couronne devient alors comparable à celle du cœur et le modèle de masse doit être appliqué. Cette hypothèse permet ainsi d'interpréter le mode observé à 1,9 THz. On voit ici que la connaissance de l'arrangement atomique dans l'agrégat devient cruciale pour interpréter les modes vibrationnels.

3.5.1.
ii Comparaison des mesures Raman basses fréquences avec les résultats de spectroscopie résolue en temps sur Au
 $_{\rm 25}$

Des travaux récents ont été réalisés sur ces agrégats Au₂₅(SG)₁₈ en suspension par spectroscopie résolue en temps¹⁵. P. Maioli et al. ont observé deux modes qu'ils attribuent respectivement au mode quadrupolaire $(1,2 \pm 0,2 \text{ THz})$ et au mode de respiration $(2,4 \pm 0,3 \text{ THz})$ de l'agrégat d'or. Mais du fait de la symétrie radiale de l'excitation thermique, cette technique ne donne accès habituellement qu'au mode de respiration des nano sphères et non au mode quadrupolaire qui ne possède pas de symétrie sphérique. Ce dernier peut toutefois être actif en spectroscopie résolue en temps pour les structures anisotropiques³³. Ces résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie résolue en temps peuvent toutefois être comparés à nos mesures Raman basses fréquences. Le pic à 1,2 THz est en accord avec la fréquence mesurée à 1,1 THz et le pic à 2,4 THz peut correspondre au mode Raman à 2,7 THz. Ainsi les modes observés en spectroscopie résolue en temps semblent correspondre aux modes quadrupolaire et de respiration du cœur icosaédrique Au₂₅ mesurés en spectroscopie Raman basses fréquences. Néanmoins, le mode intermédiaire attribué au mode de respiration de la sous-structure Au₁₃ n'a pas été observé en pompe-sonde.

De plus, ce même travail¹⁵ présente des calculs DFT pour valider leur identification. Des fréquences de modes de vibration de l'agrégat Au_{25} sont obtenues à 0,9 THz et 3,11 THz en considérant seulement un petit ligand comme SCH₃ pour limiter le temps de calcul. Le mode quadrupolaire mesuré en spectroscopie Raman basses fréquences (1,1 THz) est en assez bon accord avec le mode à 0,9 THz des calculs DFT de P. Maioli et al. De plus, le calcul de ce mode avec le ligand SCH₃, en considérant le modèle de masse inertielle, permet d'obtenir une fréquence à 1 THz.

Les calculs DFT pour le mode de respiration sont réalisés pour différents ligands (SH, SCH₃ et SCH₂CH₂Ph) dans le cas de l'agrégat Au₂₅. Il est montré une diminution de la fréquence de ce mode en fonction de la masse des ligands. Pour l'agrégat Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈, présentant une masse similaire à celle de Au₂₅(pMBA)₁₈, le mode de respiration est calculé à la fréquence de 2,44 THz, comparable à la fréquence de 2,3 THz obtenue avec le modèle de Lamb et l'effet de masse. De plus, ces calculs sont relativement proches de la fréquence expérimentale de 2,7 THz obtenue par spectroscopie Raman basses fréquences. Enfin, une dépendance similaire de la fréquence de ce mode avec la masse des ligands est trouvée avec l'approche élastique des milieux continus. Pour le ligand SCH₃, la fréquence du mode de respiration de Au₂₅ est obtenue à 2,95 THz en bon accord avec la valeur calculée par DFT (3,11 THz). Par cette comparaison avec des calculs DFT réalisés sur les modes de vibration de Au₂₅ pour différents ligands, il est de nouveau montré la validité de l'approche de la théorie de Lamb complétée par l'effet de masse inertielle.

3.5.1.iii Effet du ligand sur les propriétés vibrationnelles

D'après la figure 3.12A, les spectres Raman basses fréquences des agrégats Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(p-MBA)₁₈ présentent des fréquences similaires car les cœurs d'or possèdent la même structure et un faible effet de masse. Il apparait cependant des différences au niveau de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité de chacun des modes. En effet, l'agrégat avec les ligands pMBA possède un mode intermédiaire, associé à la vibration du cœur icosaédrique, avec un plus grand facteur de qualité que celui de l'agrégat avec les ligands SG. Les liaisons Au-S sont plus fortes dans le cas du ligand SG que pour pMBA. Il peut être considéré que la liaison Au-S joue le rôle de frontière entre deux impédances acoustiques différentes, le cœur d'or Au₁₃ et la couronne d'atomes d'or et de soufre. Si cette liaison est aussi forte que la liaison Au-Au dans l'icosaèdre, il existe une faible différence d'impédance acoustique entre les deux régions. L'onde acoustique est donc faiblement confinée dans Au₁₃ et est transmise dans la couronne d'or et de soufre. Si la liaison est plus faible, alors le mode de vibration confiné dans Au₁₃ est moins amorti. Ainsi, la couche de ligand pMBA affecte moins les vibrations du cœur icosaédrique qui est plus libre. Le facteur de qualité de la vibration de Au₁₃ est donc augmenté pour les ligands faiblement liés. Par ces mesures à température ambiante, il est montré que la liaison des ligands avec le cœur métallique influe fortement sur le facteur de qualité de la vibration dans le cas de ces agrégats.

^{3.5.2} Effet de la température sur les modes vibrationnels : Au₂₅(pMBA)₁₈

Afin de mieux distinguer ces modes, une étude à basse température a été réalisée sur les agrégats. En réduisant la température du système, on diminue l'amortissement des modes de vibration en limitant le couplage non-linéaire entre modes dans l'agrégat. La largeur à mi-hauteur des pics Raman provient de l'anharmonicité de la vibration qui peut être décrite par l'interaction à 3 phonons. Ces effets diminuent quand la température décroît³⁴. La largeur des modes est alors diminuée, ce qui peut être décrit par une augmentation du facteur de qualité. Les résultats obtenus avec l'agrégat Au₂₅(pMBA)₁₈ à 153 K sont présentés en figure 3.13. A 153 K, il est observé une faible sous-structuration des modes de Lamb mesurée à température ambiante. Les deux modes de respiration attribués à Au₁₃ et Au₂₅ présentent tous les deux aux moins deux composantes respectivement à 1,75 THz, 2,15 THz et 2,75 THz, 3,25 THz.

Chapitre 3 : Modes vibrationnels d'agrégats d'or synthétisés par voie chimique



Figure 3.13 Spectre Raman basses fréquences des agrégats Au₂₅(pMBA)₁₈ à température ambiante (en rouge) et à 153K (en bleu) avec une excitation à 532nm.

Pour les agrégats Au₂₅(SG)₁₈ et Au₂₅(p-MBA)₁₈, les calculs par DFT ne pouvant être réalisés du fait du trop grand nombre d'atomes dans ces structures, il devient alors impossible de déterminer la nature exacte de ces modes. Le modèle de Lamb considérant une nanoparticule sphérique ne peut expliquer cette séparation du mode de respiration en plusieurs structures. Cette différence peut s'expliquer en considérant la structure moléculaire et les propriétés anisotropiques de l'agrégat Au₂₅(pMBA)₁₈. Par exemple, d'après les calculs DFT pour l'agrégat Au₉(PPh₃)₈, deux modes de respiration comparables existent à 2,94 THz et 3,21 THz mais ne sont pas résolus dans le spectre expérimental. La séparation des modes vibrationnels est un effet de la perte de la symétrie sphérique due à la discrétisation de la matière. Avec si peu d'atomes, il n'est pas possible d'obtenir un agrégat parfaitement isotrope et sphérique. Les propriétés mécaniques anisotropes de l'agrégat qui en résultent sont cependant difficiles à déterminer. En considérant en plus la forme de l'agrégat, ces deux effets produisent une levée de dégénérescence des modes propres de vibration. Comme il a été montré dans le cas de Au₉(PPh₃)₈, ces mêmes modes sont plus facilement calculables en dynamique moléculaire par DFT. Ainsi, l'évolution du spectre Raman basses fréquences avec une baisse de la température illustre la transition d'une description modèle continue à moléculaire pour les modes vibrationnels des agrégats. A température ambiante, le spectre de Au₂₅(pMBA)₁₈ est décrit par la théorie de Lamb alors qu'à basse température, l'augmentation des facteurs de qualité révèle une sous-structuration qui ne peut pas être simplement interprétée avec l'approximation de la sphère isotrope du modèle de Lamb.

3.6 Conclusion

La possibilité de synthétiser des agrégats d'or avec une très faible dispersion en taille permet dorénavant de faire des études Raman précises. Dans ce chapitre, les propriétés vibrationnelles des agrégats mesurées par spectroscopie Raman basses fréquences sont comparées aux mesures faites en spectroscopie résolue en temps. Les modes vibrationnels des agrégats Au₆, Au₉ et Au₂₅ ont été interprétés à la fois avec l'approche des milieux continus, en considérant le modèle de Lamb et l'effet de masse, et aussi par des calculs de dynamique moléculaire. Dans le cas de Au₂₅, ces mesures ont permis de sonder la structure de l'agrégat en observant le mode de respiration du cœur icosaédrique de treize atomes d'or. Même si le modèle de Lamb ne permet pas d'expliquer les sous-structurations des pics Raman observées à basse température, cette étude montre que l'élasticité définie dans le cadre de la mécanique des milieux continus est toujours étonnamment un bon paramètre à l'échelle des agrégats d'or de quelques atomes.

Bibliographie

- Bachelier, G.; Margueritat, J.; Mlayah, A.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N. Size Dispersion Effects on the Low-Frequency Raman Scattering of Quasispherical Silver Nanoparticles: Experiment and Theory. *Phys. Rev. B* 2007, *76* (23), 235419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235419.
- (2) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Fatti, N. Del; Vallée, F.; Vallé, F. Resonant Raman Scattering by Breathing Modes of Metal Nanoparticles. J. Chem. Phys. 2001, 115 (8), 3444–3447. https://doi.org/10.1063/1.1396817.
- (3) Bosnick, K. A.; Haslett, T. L.; Fedrigo, S.; Moskovits, M.; Chan, W.-T.; Fournier, R. Tricapped Tetrahedral Ag7: A Structural Determination by Resonance Raman Spectroscopy and Density Functional Theory. J. Chem. Phys. 1999, 111 (19), 8867– 8870. https://doi.org/10.1063/1.480232.
- (4) Van der Velden, J. W. A.; Bour, J. J.; Steggerda, J. J.; Beurskens, P. T.; Roseboom, M.; Noordik, J. H. Gold Clusters. Tetrakis[1,3-Bis(Diphenylphosphino)Propane]Hexagold Dinitrate: Preparation, x-Ray Analysis, and Gold-197 Moessbauer and Phosphorus-31 {proton} NMR Spectra. *Inorg. Chem.* 1982, 21 (12), 4321–4324. https://doi.org/10.1021/ic00142a041.
- Wen, F.; Englert, U.; Gutrath, B.; Simon, U. Crystal Structure, Electrochemical and Optical Properties of [Au9(PPh3)8](NO3)3. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 2008 (1), 106– 111. https://doi.org/10.1002/ejic.200700534.
- (6) Bertorelle, F.; Russier-antoine, I.; Comby-zerbino, C.; Chirot, F.; Dugourd, P.; Antoine, R. Isomeric Effect of Mercaptobenzoic Acids on the Synthesis, Stability, and Optical Properties of Au 25 (MBA) 18 Nanoclusters. ACS Omega 2018, 3 (11), 15635– 15642. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02615.
- Malola, S.; Lehtovaara, L.; Enkovaara, J.; Häkkinen, H. Birth of the Localized Surface Plasmon Resonance in Monolayer-Protected Gold Nanoclusters. ACS Nano 2013, 7 (11), 10263–10270. https://doi.org/10.1021/nn4046634.
- (8) Campos, A.; Troc, N.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Weissker, H.-C.; Lermé, J.; Kociak, M.; Hillenkamp, M. Plasmonic Quantum Size Effects in Silver Nanoparticles Are Dominated by Interfaces and Local Environments. *Nat. Phys.* 2019, *15* (3), 275–280. https://doi.org/10.1038/s41567-018-0345-z.
- (9) Jin, R. Atomically Precise Metal Nanoclusters: Stable Sizes and Optical Properties. *Nanoscale* **2015**, 7 (5), 1549–1565. https://doi.org/10.1039/c4nr05794e.
- (10) Shichibu, Y.; Konishi, K. Electronic Properties of [Core+ Exo]-Type Gold Clusters: Factors Affecting the Unique Optical Transitions. *Inorg. Chem.* 2013, 52 (11), 6570– 6575. https://doi.org/10.1021/ic4005592.
- (11) Jaw, H. R. C.; Mason, W. R. Magnetic Circular Dichroism Spectra for the Au9(PPh3)83+ Ion. *Inorg. Chem.* 1991, 30 (2), 275-278. https://doi.org/10.1021/ic00002a023.

- (12) Heaven, M. W.; Dass, A.; White, P. S.; Holt, K. M.; Murray, R. W. Crystal Structure of the Gold Nanoparticle [N(C 8 H 17) 4][Au 25 (SCH 2 CH 2 Ph) 18]. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 (12), 3754–3755. https://doi.org/10.1021/ja800561b.
- (13) Varnavski, O.; Ramakrishna, G.; Kim, J.; Lee, D.; Goodson, T. Optically Excited Acoustic Vibrations in Quantum-Sized Monolayer-Protected Gold Clusters. ACS Nano 2010, 4 (6), 3406–3412. https://doi.org/10.1021/nn1003524.
- (14) Juvé, V.; Crut, A.; Maioli, P.; Pellarin, M.; Broyer, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles. *Nano Lett.* **2010**, *10* (5), 1853–1858. https://doi.org/10.1021/nl100604r.
- (15) Maioli, P.; Stoll, T.; Sauceda, H. E.; Valencia, I.; Demessence, A.; Bertorelle, F.; Crut, A.; Vallée, F.; Garzón, I. L.; Cerullo, G.; et al. Mechanical Vibrations of Atomically Defined Metal Clusters: From Nano- to Molecular-Size Oscillators. *Nano Lett.* 2018, 18 (11), 6842–6849. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02717.
- (16) Spells, S. J.; Shepherd, I. W. Low Frequency Raman Modes in Solid Amorphous Polystyrene and Polymethyl Methacrylate. J. Chem. Phys. 1977, 66 (4), 1427–1433. https://doi.org/10.1063/1.434129.
- (17) Viras, F.; King, T. A. The Universality of Low Frequency Raman Scattering from Amorphous Solids. J. Non-Cryst. Solids 1990, 119 (1), 65–74. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90241-D.
- (18) Neighbours, J. R.; Alers, G. A. Elastic Constants of Silver and Gold. *Phys. Rev.* **1958**, *111* (3), 707–712. https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.707.
- (19) Alvino, J. F.; Bennett, T.; Anderson, D.; Donoeva, B.; Ovoshchnikov, D.; Adnan, R. H.; Appadoo, D.; Golovko, V.; Andersson, G.; Metha, G. F. Far-Infrared Absorption Spectra of Synthetically-Prepared, Ligated Metal Clusters with Au6, Au8, Au9 and Au6Pd Metal Cores. *RSC Adv.* 2013, 3 (44), 22140. https://doi.org/10.1039/c3ra44803g.
- (20) Tlahuice-Flores, A.; Whetten, R. L.; Jose-Yacaman, M. Vibrational Normal Modes of Small Thiolate-Protected Gold Clusters. J. Phys. Chem. C 2013, 117 (23), 12191– 12198. https://doi.org/10.1021/jp4033063.
- (21) Jortner, J. Cluster Size Effects. Z. Für Phys. At. Mol. Clust. **1992**, 24 (3), 247–275. https://doi.org/10.1007/BF01425749.
- (22) Sauceda, H. E.; Mongin, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Pellarin, M.; Fatti, N. Del; Vallée, F.; Garzón, I. L. Vibrational Properties of Metal Nanoparticles: Atomistic Simulation and Comparison with Time-Resolved Investigation. J. Phys. Chem. C 2012, 116 (47), 25147–25156. https://doi.org/10.1021/jp309499t.
- (23) Ruijgrok, P. V; Zijlstra, P.; Tchebotareva, A. L.; Orrit, M. Damping of Acoustic Vibrations of Single Gold Nanoparticles Optically Trapped in Water. *Nano Lett.* 2012, 12 (2), 1063–1069. https://doi.org/10.1021/nl204311q.
- (24) Van Dijk, M. A.; Lippitz, M.; Orrit, M. Detection of Acoustic Oscillations of Single Gold Nanospheres by Time-Resolved Interferometry. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95 (26). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.267406.

- (25) Miller, S. A.; Womick, J. M.; Parker, J. F.; Murray, R. W.; Moran, A. M. Femtosecond Relaxation Dynamics of Au 25L 18- Monolayer-Protected Clusters. J. Phys. Chem. C 2009, 113 (22), 9440–9444. https://doi.org/10.1021/jp9025046.
- (26) Girard, A.; Saviot, L.; Pedetti, S.; Tessier, M. D.; Margueritat, J.; Gehan, H.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Mermet, A. The Mass Load Effect on the Resonant Acoustic Frequencies of Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *Nanoscale* 2016, 8 (27), 13251–13256. https://doi.org/10.1039/C5NR07383A.
- (27) Lee, E. M. Y.; Mork, A. J.; Willard, A. P.; Tisdale, W. A. Including Surface Ligand Effects in Continuum Elastic Models of Nanocrystal Vibrations. J. Chem. Phys. 2017, 147 (4), 044711. https://doi.org/10.1063/1.4995439.
- (28) Yu, H.; Liu, D.; Dang, Z.; Wang, D.; Fu, Y. Accurate Prediction of Au-P Bond Strengths by Density Functional Theory Methods. *Chin. J. Chem.* 2013, 31 (2), 200– 208. https://doi.org/10.1002/cjoc.201200753.
- (29) Luo, Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, 0 ed.; CRC Press, 2007. https://doi.org/10.1201/9781420007282.
- (30) León, I.; Yang, Z.; Wang, L. S. High Resolution Photoelectron Imaging of Au2-. J. Chem. Phys. 2013, 138 (18). https://doi.org/10.1063/1.4803477.
- (31) Yang, Z.; Leon, I.; Wang, L. S. Communication: Vibrational Spectroscopy of Au4 from High Resolution Photoelectron Imaging. J. Chem. Phys. 2013, 139 (2). https://doi.org/10.1063/1.4813503.
- (32) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The Electrochemical Stability of Thiols on Gold Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *819*, 234–239. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.046.
- (33) Crut, A.; Maioli, P.; Fattia, N. Del; Vallée, F. Anisotropy Effects on the Time-Resolved Spectroscopy of the Acoustic Vibrations of Nanoobjects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, No. 11, 5882–5888. https://doi.org/10.1039/b911746f.
- (34) Pine, A. S.; Tannenwald, P. E. Temperature Dependence of Raman Linewidth and Shift in α -Quartz. *Phys. Rev.* **1969**, *178* (3), 1424–1430. https://doi.org/10.1103/PhysRev.178.1424.

Chapitre 3 : Modes vibrationnels d'agrégats d'or synthétisés par voie chimique

Chapitre 4

Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus 4

Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus

4.1 Spectroscopie vibrationnelle Brillouin d'objets biologiques

- 4.1.1 Étude optique des propriétés mécaniques d'une cellule : état de l'art
- 4.1.2 Étude Bio-Brillouin de sphéroïdes de cellules cancéreuses, principe de la mesure
- 4.1.3 Cartographie de l'action d'agent anti-cancéreux par la technique Bio-Brillouin

4.2 Vers une spectroscopie Raman basses fréquences de bio-objet individuel en phase liquide

- 4.2.1 Contexte
- 4.2.2 Les premières mesures vibrationnelles de particule unique en milieu unique
- 4.2.3 Montage expérimental développé à l'ILM
- 4.2.4 Piégeage optique de nanoparticules
- 4.2.5 Première tentative d'étude des modes vibrationnels de la particule piégée en milieu liquide

4.3 Stimulation vibrationnelle par battement optique

- 4.3.1 Théorie de la diffusion Brillouin stimulée
- 4.3.2 Approche expérimentale

4.4 Conclusion et perspectives

Ce chapitre débute par la présentation d'une étude par spectroscopie Brillouin de sphéroïdes de cellules cancéreuses. La pertinence de cette méthode d'analyse, la diffusion inélastique de photons par une onde acoustique progressive, pour l'étude des propriétés mécaniques dans des objets biologiques macroscopiques est ainsi démontrée. Ces mesures sont réalisées dans des conditions proches de celles d'un milieu vivant et sont interprétées par le modèle poro-élastique. Elles permettent de corréler l'activité biologique du système avec ses propriétés mécaniques.

Les systèmes biologiques, tels que les virus ou les protéines, possèdent aussi des modes propres de vibration qui permettraient de caractériser les changements de conformation de ces objets. La mesure de ces modes présente cependant de nombreuses difficultés et il est nécessaire de développer une nouvelle approche. Ce dernier chapitre présente ainsi les développements expérimentaux mis en place au cours de cette thèse en vue de réaliser un montage optique permettant de mesurer la diffusion inélastique de la lumière par les modes de Lamb d'une particule unique en milieu liquide. Ce montage est composé d'une partie permettant de maintenir la particule d'intérêt à une position définie. On utilise pour cela le piégeage optique et plus particulièrement des nano-pinces plasmoniques dont le développement expérimental est présenté. Finalement, la deuxième partie du montage servant à exalter le signal Raman basses fréquences en stimulant la diffusion par les modes de vibration est alors détaillée.

4.1 Spectroscopie vibrationnelle Brillouin d'objets biologiques

Les tissus biologiques ont une structure complexe composée d'une matrice élastique formée par des polymères de protéines (cytosquelette, noyau) reliant les différentes cellules et une phase liquide intra et intercellulaire (figure 4.1). Les fonctionnalités des tissus biologiques dépendent fortement de leur réactivité chimique, de leurs organisations structurelles et mécaniques¹ et sont fonction de l'interaction avec l'environnement. Il existe différents mécanismes de régulations des propriétés mécaniques, avec entre autre, la génération de liaisons entre protéines, l'embranchement du cytosquelette et la variation du rapport des phases solides et liquides². Jusqu'à présent, ces différents mécanismes ont principalement été observés par microscopie à force atomique³. Toutefois, cette technique présente l'inconvénient de devoir appliquer une contrainte mécanique via un contact entre la pointe du microscope et l'objet d'intérêt, ce qui limite les études à des objets déposés sur des substrats^{3,4}. Ces dernières années, des techniques optiques basées sur la diffusion inélastique Brillouin ont été développées pour des objets d'intérêt biologique⁵⁻¹⁰. Elles présentent l'avantage d'être sans contact, sans marqueur et ont la possibilité de faire des cartographies en trois dimensions, ouvrant la voie à des études dans des conditions proches du vivant.



Figure 4.1 Représentation schématique d'un tissu biologique composé d'un squelette élastique (cytosquelette et matrice extracellulaire) et de fluides intra et intercellulaires.

4.1.1 Etude optique des propriétés mécaniques d'une cellule : état de l'art

4.1.1.i Propriétés mécaniques mesurées en spectroscopie Brillouin

Les études sur objets biologiques par spectroscopie Brillouin ont été principalement réalisées en rétrodiffusion. Dans cette configuration, seule l'onde acoustique longitudinale est sondée. La fréquence de cette vibration dépend du module élastique longitudinal qui caractérise la compressibilité de l'objet. En revanche dans les études bio-Brillouin, il est souvent considéré que le suivi de la modification du module élastique longitudinal reflète les changements de rigidité. Ces corrélations entre le module élastique et le module d'Young sont cependant empirique. Wu et al¹¹ ont récemment remis en question ce qui était réellement mesuré en spectroscopie Brillouin.

Les milieux biologiques sont des milieux hydratés et présentent donc une compressibilité de la partie liquide β_1 et solide β_s .

$$\beta = \varepsilon_s \beta_s + \varepsilon_l \beta_l \tag{4.1}$$

Avec ε_s et ε_l la fraction volumique des constituants solide et liquide.

Le décalage de la fréquence Brillouin est alors sensible à la fois à une modification de la fraction volumique du liquide et à une modification de la compressibilité du solide.

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \left(1 - \frac{\beta_s}{\beta}\right) \frac{\Delta\varepsilon_f}{\varepsilon_f} + (1 - \varepsilon_f) \frac{\Delta\beta_s}{\beta}$$
(4.2)

Wu et al.¹¹ ont ainsi montré expérimentalement que pour des gels hautement hydratés, la fréquence Brillouin dépend principalement de la fraction volumique de liquide. Scarcelli et al.¹² ont montré, à partir de l'équation 4.2, en prenant les valeurs typiques de compressibilité et de fraction volumique dans le cas des objets biologiques, que la sensibilité des spectromètres est suffisante pour détecter une variation de l'ordre de 2% de la compressibilité de la partie solide β_s . Néanmoins, le décalage de la fréquence Brillouin est aussi sensible à une modification de la fraction volumique de liquide ε_f . Il est donc important d'estimer la part de chaque contribution suivant les systèmes étudiés. Le module élastique longitudinal mesuré en spectroscopie Brillouin n'est pas relié directement au module d'Young mais dans le cas des objets biologiques il existe une forte corrélation.⁵ Ainsi, dans la suite de cette partie sur la spectroscopie Bio-Brillouin, le terme de rigidité sera utilisé pour caractériser les modifications de la fréquence Brillouin.

4.1.1.ii Etat de l'art de la spectroscopie Brillouin de systèmes biologiques

Un des enjeux de la recherche en biologie cellulaire est de pouvoir corréler l'activité d'une cellule avec sa structure complexe et ses différents processus dynamiques. Pour relever un tel défi, il est nécessaire de coupler différentes techniques de mesure. Les techniques de fluorescence ont permis l'acquisition d'images révélant la distribution de molécules dans une cellule tandis que la spectroscopie Brillouin caractérise les propriétés mécaniques¹³. Ainsi, la matrice extracellulaire qui est la structure permettant aux cellules voisines de s'assembler et d'assurer la croissance du tissu, a été observée à la fois par fluorescence et par une augmentation de la rigidité en spectroscopie Brillouin⁶. Cependant, cette technique nécessite la présence de chromophores greffés sélectivement à des constituants de la cellule, ce qui peut perturber les processus biologiques.

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle basées sur la diffusion inélastique de la lumière n'ont pas besoin de marqueur. Ainsi la mesure de fluorescence peut être remplacée par la spectroscopie Raman pour obtenir des informations sur la composition chimique. La spectroscopie Raman, a par exemple, permis de localiser dans une cellule l'ADN et les régions riche en protéines ou lipides¹⁴ sans aucun marqueur. Ces mesures corrélées avec la spectroscopie Brillouin révèlent que le noyau est la zone la plus rigide de la cellule et que le ratio protéines/lipides semble lié avec les propriétés élastiques de la cellule. Cette constatation confirme ainsi le rôle des protéines dans la structure du cytosquelette qui apporte de la rigidité à la cellule.

Les techniques de spectroscopie vibrationnelle ont ainsi démontré leurs pertinences dans l'étude de la structure cellulaire mais elles peuvent également donner des informations cruciales lors de la réaction de la cellule à un stimulus extérieur. Ainsi l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques d'une cellule interagissant avec son environnement a pu être réalisée via choc osmotique réalisé par injection d'une solution de sucrose⁵ dans le milieu externe. La pression osmotique induit un décalage notable vers les plus hautes fréquences du pic Brillouin mesuré dans la cellule, traduisant une augmentation du module élastique. On peut comprendre ce résultat sachant qu'une solution hypertonique, plus concentrée en solutés, induit l'écoulement des phases liquides hors de la cellule pour équilibrer les concentrations (plasmolyse). La cellule diminue alors en taille et la redistribution des contraintes mécaniques a aussi pu être suivie par spectroscopie Brillouin⁶.

Dans de nombreuses pathologies, le dysfonctionnement provient de modifications des propriétés mécaniques et biochimiques de la cellule¹⁵, la spectroscopie Brillouin est donc toute indiquée pour suivre ces modifications. Par exemple, le caractère invasif des cellules cancéreuses est lié à une modification de leurs propriétés mécaniques leur permettant de se déformer pour se disséminer en métastase. Cela a été confirmé par des mesures de spectroscopie Brillouin qui ont montré que les cellules cancéreuses présentent en effet un module élastique de compressibilité et une viscosité plus faibles par rapport aux cellules saines¹⁴. La spectroscopie Brillouin pourrait donc être utilisée comme outil de diagnostic et de suivi de tumeurs cancéreuses.

4.1.1.iii Spectroscopie Brillouin et VIPA (Virtual Imaged Phase Array)

Les premières mesures Bio-Brillouin ont été réalisées, non pas avec un interféromètre Fabry-Pérot requérant un balayage en fréquence mais avec un VIPA (Virtual Imaged Phase Array). Le VIPA, qui n'est autre qu'un étalon Fabry-Pérot, est un élément simple présentant une grande dispersion angulaire en fonction de la longueur d'onde. Un étalon Fabry-Perot est une cavité optique d'épaisseur t constituée de deux plaques parallèles recouvertes d'une surface réfléchissante à 95%. Par interférences constructives, les longueurs d'ondes transmises par l'étalon doivent vérifier l'équation suivante :

$$2t\cos\alpha = p\lambda \tag{4.3}$$

Avec α l'angle d'incidence et l'ordre p un entier positif.

Un des inconvénients des étalons Fabry-Pérot est le recouvrement des différents ordres et ne peut donc pas séparer deux longueurs d'ondes espacées de l'intervalle spectral libre imposée par l'épaisseur t (Free Spectral Range FSR) : $FSR = \frac{c}{2t}$. Le deuxième inconvénient est la faible transmission du signal car 95% de la lumière incidente est réfléchie et donc perdue.

Le VIPA est une plaque de verre recouverte sur sa face avant d'un revêtement présentant une réflexion de 100% excepté au niveau de la fenêtre d'entrée et la face arrière présente un film avec une haute réflectivité 95%.¹⁶ Ainsi, la lumière incidente focalisée sur la face arrière du VIPA par une lentille cylindrique est totalement transmise par le système et ne présente donc pas de perte. Contrairement à l'étalon Fabry-Pérot, le VIPA disperse les longueurs d'onde uniquement dans la direction verticale. Ainsi en ajoutant un réseau dispersant dans la direction horizontale, il est possible de séparer les différents ordres. Cette technique, appelée spectroscopie échelle, qui est à

la base du système HyperFine de LightMachinery, permet donc d'obtenir un spectromètre avec une haute résolution sur une large gamme de longueur d'onde.



Figure 4.2 (A) Principe du fonctionnement d'un VIPA d'épaisseur t. La lumière incidente est focalisée par une lentille cylindrique sur la face arrière d'une réflectivité de 95%. (B) Représentation schématique de la dispersion de la lumière blanche par un système VIPA couplé avec un réseau. Le VIPA présente une dispersion selon la direction verticale pour un intervalle spectrale libre. La dispersion dans la direction horizontale provient du réseau qui permet de séparer les différents ordres. Figures reproduites depuis LightMachinery.¹⁷

L'avantage des systèmes VIPA est la vitesse d'acquisition qui est considérablement augmentée par rapport au spectromètre tandem Fabry-Pérot mais au détriment du taux de rejection de la diffusion élastique⁷. Toutefois, ce contraste a été amélioré ces dernières années avec des configurations à deux ou trois VIPA¹⁸, permettant de mesurer des pics très proches de la raie élastique (typiquement à 6 GHz = 0.2 cm^{-1}).

4.1.2 Étude Bio-Brillouin de sphéroïdes de cellules cancéreuses, principe de la mesure.

Les résultats et les figures présentées dans cette partie sont issus d'une collaboration initiée par J. Margueritat et T. Dehoux de l'équipe biophysique de l'ILM. Durant ce travail, qui a fait l'objet d'une publication¹⁰, j'ai réalisé les études Brillouin. La plupart des figures présentées sont ainsi extraites de la publication associée.¹⁰ C'est un travail original d'imagerie de sphéroïdes de cellules cancéreuses par spectroscopie Brillouin permettant de suivre l'action d'un médicament sur les cellules cancéreuses. Les sphéroïdes sont des modèles 3D de tumeur in vitro classiquement utilisés dans le développement de nouvelles thérapies. Ils sont constitués de cellules cancéreuses assemblées spontanément. Ils permettent d'étudier la structure complexe des tumeurs qui sont constituées d'un réseau élastique provenant de la connexion des cytosquelettes des cellules constitutives et de fluides interstitiels et intracellulaires.

4.1.2.i Choix de la longueur d'onde

En pratique la diffusion Brillouin est un signal plus faible que la fluorescence, il est donc nécessaire, soit d'avoir de longs temps d'acquisition, soit d'utiliser une forte puissance laser. Il faut également limiter tout phénomène intrinsèque de luminescence qui masquerait le signal Brillouin ou d'absorption qui pourrait induire un échauffement¹⁹. Il existe une fenêtre de longueur

d'onde, appelée fenêtre biologique, où l'absorption est minimale dans les tissus biologiques entre le vert et l'infrarouge²⁰. Une étude comparative en utilisant deux longueurs d'onde d'excitation 532 et 660 nm⁸ a été réalisée pour évaluer la photo-toxicité. La dégradation due à un échauffement dans la cellule avec le laser à 660 nm est observée pour une énergie incidente 82 fois supérieure à celle d'un laser vert de même puissance à 532 nm. Pour un même rapport signal sur bruit, le temps d'acquisition à 660 nm peut alors être 34 fois plus rapide que pour une mesure à 532 nm. En effet, il ne faut pas oublier que l'efficacité de la diffusion est proportionnelle à λ .⁴ et que la résolution spatiale est proportionnelle à λ . Néanmoins, les longueurs d'onde 647 nm et 660 nm, utilisées pour ce travail, présentent un bon compromis entre photo-toxicité et efficacité de diffusion.

4.1.2.ii Mesure Brillouin sur sphéroïde tumoral

Les mesures, représentées en figure 4.3 pour le sphéroïde et le milieu extérieur, ont été réalisées avec le spectromètre tandem Fabry-Pérot à 647 nm pour limiter l'échauffement local des cellules. Le spectromètre est couplé avec un microscope inversé équipé d'une platine de déplacement micrométrique. Un sphéroïde est placé dans chacun des 96 puits d'une plaque multi-puits. Les sphéroïdes sont maintenus dans des conditions physiologiques viables grâce à un incubateur fixant la température à 37° C et le taux de CO₂ à 5%. Le laser est focalisé sur l'échantillon avec un objectif de microscope 20X d'ouverture numérique 0,35. La puissance au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 5 mW pour éviter tout échauffement. La lumière rétrodiffusée est collectée par le même objectif et focalisée en entrée du spectromètre dans un trou de 300 µm pour assurer la confocalité de la mesure. Avec cet objectif 20X, la résolution spatiale transverse est de 10 µm et la résolution axiale est de 60 µm.



Figure 4.3 Spectres Brillouin obtenus dans le milieu de culture (ligne noire) et dans le sphéroïde tumoral (ligne grise) avec les courbes d'ajustement lorentzien qui sont respectivement en rouge et bleu.

L'espacement entre les cavités Fabry-Pérot est sélectionné pour avoir une plage spectrale d'étude de 15 GHz avec une résolution de 30 MHz. La durée d'acquisition des spectres est choisie de façon à avoir 150 coups pour le pic Brillouin correspondant à un rapport signal sur bruit de -13 dB. Pour ce type de signal, la précision de la courbe d'ajustement de profil lorentzien est de l'ordre de 6 MHz. La résolution permettant de résoudre, avec une précision inférieure à 5%,

l'écart entre deux pics lorentziens est de l'ordre de 500 MHz. La résolution des spectromètres basés sur les VIPA qui est de l'ordre de 250 MHz⁸, ne permet pas d'étudier la largeur à mi-hauteur du pic Brillouin dépendante des propriétés viscoélastiques, contrairement à nos mesures. Le faible élargissement dû à la faible ouverture numérique de l'objectif de microscope peut être négligé car il y a une faible dispersion des vecteurs d'onde collectés²¹.

4.1.2.iii Modèle poro-élastique

Les mesures de diffusion inélastique de la lumière présentées considèrent un matériau élastique. Dans ce cas, la fréquence du pic Brillouin est proportionnelle à la vitesse de l'onde acoustique longitudinale V. Or cette vitesse V est reliée au module élastique longitudinal M et à la densité du matériau par la relation : $M=\rho V^2$. Néanmoins, les objets biologiques ont une structure composée d'un squelette élastique rempli de fluides. Le modèle élastique n'est plus pertinent, et l'approche poro-élastique est requise.

Les tissus biologiques peuvent être assimilés à un système poro-élastique puisqu'ils sont formés de deux phases, un squelette solide et un fluide interstitiel. La réponse de ces matériaux dépend du temps de réponse de la déformation à la contrainte. Le module d'Young E mesuré par microscopie à force atomique est de l'ordre du kilopascal alors que par spectroscopie Brillouin le module élastique longitudinal est de l'ordre du GPa. Ces deux paramètres définissent tous les deux le ratio entre la contrainte et la déformation mais à des échelles de temps différentes. Les études par indentation AFM mesurent ainsi le temps de réponse long du module élastique, en condition de déformation quasi-statique, où les fluides interstitiels sont considérés libres de se déplacer.

Il a été montré, par ailleurs, que pour différentes cellules, que les résultats obtenus par spectroscopie Brillouin (excitation GHz) en fonction de ceux réalisés par indentation AFM (excitation kHz) présentent une relation parfaitement linéaire⁵. Le cas limite à haute fréquence se comporte comme si le fluide est piégé dans le réseau élastique. La limite entre ces deux régimes est donnée par la friction F du squelette élastique avec l'écoulement du fluide selon la fréquence $f_c=F/\rho_f$ avec ρ_f la densité du fluide interstitiel. Cette fréquence peut être estimée entre 4 et 200 GHz à partir des mesures réalisées sur les hydrogels²².

4.1.2.iv Diffusion Brillouin par des systèmes poro-élastiques

En spectroscopie Brillouin, le signal est mesuré dans la gamme du GHz proche de f_c , la friction du fluide interstitiel avec le réseau élastique intervient. Ainsi, cet amortissement réduit le temps de vie des modes acoustiques et gouverne l'élargissement du pic Brillouin selon le modèle de l'oscillateur harmonique amorti. On a donc des profils de résonance donnés par la loi :

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\pi} \frac{\omega_b^2 \Gamma_b}{(\omega^2 - \omega_b^2)^2 + \omega^2 \Gamma_b^2}$$
(4.4)

Avec ω_b et Γ_b sont respectivement la pulsation et la largeur à mi-hauteur des pics Brillouin.

Ces deux termes ω_b et Γ_b sont des paramètres de la partie réelle M' (module de conservation) et de la partie imaginaire M'' (module de perte) du module élastique longitudinal du matériau.

$$M' = \rho \left(\frac{f_b \lambda}{2n}\right)^2 \tag{4.5}$$

$$M^{\prime\prime} = \rho \Gamma_b f_b \left(\frac{\lambda}{2n}\right)^2 \tag{4.6}$$

Avec $\omega_b = 2\pi f_b$, ρ la densité, λ la longueur d'onde du laser et *n* l'indice optique.

La mesure par spectroscopie Brillouin de la position et de la largeur des pics permet donc d'accéder à M'et M''. Il ne faut pas oublier qu'ils sont reliés d'après les équations 4.5 et 4.6 à l'indice de réfraction. Dans la majorité des publications bio-Brillouin, le décalage en fréquence est directement lié à une modification du module élastique car l'indice de réfraction est considéré constant. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

4.1.3 Cartographie de l'action d'agent anti-cancéreux par la technique Bio-Brillouin

4.1.3.i Etude du module élastique pour différentes souches tumorales

Dans un premier temps des sphéroïdes avec deux types de cellules cancéreuses, SW480 et HCT116 possédant des propriétés métastatiques différentes, ont été étudiées par spectroscopie Brillouin (figure 4.4). Il n'a pas été observé de différence notable sur la fréquence Brillouin entre les deux souches ce qui indique un module élastique de conservation M' similaire pour les deux types de cellules cancéreuses. La largeur à mi-hauteur est par contre bien supérieure dans le cas des sphéroïdes des cellules SW480, indiquant un plus grand module élastique de perte M''. Ce module traduit l'amortissement des ondes élastiques dans le système. La différence entre les cellules SW480 et HCT116 résulte d'une mutation génétique de deux protéines (α - et β -caténine) intervenant dans la jonction des cellules. Ces deux types de cellules ne doivent donc pas avoir la même adhésion intercellulaire. La contribution principale à l'amortissement de l'onde élastique provient d'une discontinuité importante de l'impédance acoustique dans le sphéroïde. Ce dernier étant composé d'une assemblée de cellules, l'amortissement de l'onde élastique progressive a lieu principalement au niveau des jonctions entre les cellules. Dans le cas des sphéroïdes SW480, le module élastique de perte M'' indique un plus grand amortissement et donc une plus faible liaison entre les cellules SW480. La spectroscopie Brillouin permet ainsi de distinguer des tumeurs avec un potentiel de métastase plus important dans le cas des cellules SW480 dû à leur plus faible cohésion^{23,24}.

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus



Figure 4.4 Spectres Brillouin obtenus pour les sphéroïdes de souche (A) HCT116 et (B) (SW480) avec les courbes d'ajustement lorentzien respectives (ligne en pointillé noire).

4.1.3.ii Cartographie du module élastique d'un sphéroïde HCT116

L'étude de la distribution des propriétés mécaniques dans un sphéroïde HCT116 a été réalisée par imagerie du spectre Brillouin sur un quart de sphéroïde avec un pas de 10 µm pour limiter la durée d'acquisition. Sur la figure 4.5.b, un décalage de la fréquence Brillouin vers les plus hautes fréquences est observé quand on se déplace du bord vers le centre du sphéroïde, révélant ainsi une augmentation du module élastique de conservation M' au cœur du sphéroïde. La largeur à mihauteur varie très faiblement dans le sphéroïde indiquant un module élastique de perte M" constant. Au niveau du bord extérieur du sphéroïde, un saut est observé sur la figure 4.5.f et 4.5.g à la fois pour la fréquence Brillouin et la largeur à mi-hauteur. Il est attribué à la fine couche de cellules faiblement liées et s'échappant dans le milieu environnant. Comme nous n'avons pas une connaissance précise de l'indice optique et de ses variations, il n'est pas aisé de séparer les contributions de l'amortissement et de l'indice optique dans les équations définissant M' et M''. Idéalement, il est nécessaire de développer une technique de mesure d'indice de réfraction local compatible avec une mesure Brillouin simultanée. Par exemple, il est envisageable de mesurer à la fois en rétrodiffusion (θ =180°) et à 90° par spectroscopie Brillouin.²⁵ Le rapport entre les deux fréquences des modes acoustiques dépend alors uniquement de l'indice optique. Cependant nous pouvons constater que le ratio du module élastique de perte et de conservation M''/M', qui lui est indépendant de l'indice optique, n'est pas constant dans le sphéroïde. Ce ratio permet de s'affranchir des effets dus à l'indice optique et montre que les propriétés mécaniques ne sont pas homogènes dans le sphéroïde.

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus



Figure 4.5 Cartographie des propriétés mécaniques dans le sphéroïde mesurées par spectroscopie Brillouin. (a) Image optique du sphéroïde HCT116 non traité. (b), (c) Cartographie du décalage de la fréquence Brillouin f et de la largeur à mi-hauteur Γ . (d), (e) Décalage et largeur à mi-hauteur du pic Brillouin en trois positions (bord, milieu et centre dont les positions sont indiquées par des flèches sur les figures (f) et (g)). (f), (g) Moyenne circulaire des images (b) et (c) *Figure reproduite depuis*¹⁰.

4.1.3.iii Suivi d'une thérapie anti-cancéreuse par micro-spectroscopie Brillouin

Après avoir démontré comment la micro-spectroscopie Bio-Brillouin permet de cartographier les propriétés mécaniques du sphéroïde de souche HCT116, nous avons utilisé cette technique pour suivre la cinétique d'une thérapie anticancéreuse. Les sphéroïdes constitués des cellules HCT116 sont soumis à deux jours d'injection d'un médicament largement utilisé pour le traitement des cancers colorectaux : 5-fluorouracil (5-FU). Après un jour d'exposition, d'après la figure 4.6, le module élastique de conservation M' a significativement diminué sur les bords du sphéroïde mais reste inchangé à l'intérieur alors que le module de perte M'' augmente de façon homogène dans tout le sphéroïde. Il est observé une modification progressive du module M'grâce au médicament induisant une perméabilité qui se propage jusqu'au centre du sphéroïde. Alors que l'on observe aucun effet sur le module de conservation M'au centre du sphéroïde, le module M'' augmente. Ceci pourrait provenir d'une activation métabolique due à une faible concentration de 5-FU qui a été observée dans des modèles 2D. Au deuxième jour, M'a diminué et M'' a augmenté dans tout le sphéroïde indiquant la perte de cohésion du sphéroïde due au médicament.

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus



Figure 4.6 Suivi par spectroscopie Brillouin de la thérapie à base de 5-FU sur les sphéroïdes HCT116. (a) Image optique du sphéroïde au début de la thérapie (jour 0) et après 1 et 2 jours de traitement. (b), (c) Décalage en fréquence et largeur à mi-hauteur du pic Brillouin mesuré en trois positions (bord, milieu, centre) au cours de la thérapie. *Figure reproduite depuis*¹⁰.

Cette étude sur les sphéroïdes de cellules tumorales montre que la spectroscopie Brillouin est adaptée pour cartographier les propriétés mécaniques, identifier le caractère métastatique et suivre l'action d'un traitement clinique au sein du sphéroïde, ce qui en fait un excellent outil de diagnostic.

4.2 Vers une spectroscopie Raman basses fréquences de bio-objet individuel en phase liquide

4.2.1 Contexte

En 1969, P.G. de Gennes et M. Papoular²⁶ ont souligné l'intérêt d'étudier les modes de vibration basses fréquences de nano-objets biologiques. Par exemple, les protéines présentent une structure à grande échelle, appelée tertiaire et quaternaire, qui joue un rôle sur leur activité biologique. De même, les virus peuvent adopter des formes compactes ou gonflées²⁷. La structure à grande échelle de ces objets peut être mesurée via l'étude des modes propres de vibration. Les protéines (inférieur à 15 nm) et les virus (20 nm - 1 μ m), pouvant être considérés comme des nanoparticules biologiques, présentent des modes propres de vibration dont les fréquences sont données par le modèle de Lamb. De la même manière que la technique du micro-Bio-Brillouin permet de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de sphéroïdes de cellules tumorales, il serait décisif de développer une méthode analogue de mesure qui permettrait de suivre, par exemple, la dénaturation, ou la destruction de l'organisation structurelle d'entités biologiques comme des virus ou des protéines. Nous pourrions suivre ainsi leur activité face à des stimuli extérieurs en mesurant la fréquence de vibration au cours du temps. Toutefois, l'activité de ces bionanoparticules est souvent garantie par la présence d'un milieu environnant liquide amortissant

fortement leurs vibrations et limitant donc les possibilités de détection par spectroscopie de diffusion inélastique.

4.2.1.i Les premières études des modes propres de vibration de virus par diffusion inélastique de la lumière

Cette thématique de recherche a été initiée au sein du laboratoire depuis une dizaine d'années. De premiers essais ont été réalisés par spectroscopie Brillouin au cours de la thèse de S. Sirotkin²⁸. Il a notamment étudié divers virus (PBCV-1 Paramecium Bursaria Chlorella type 1, CIV Chilo Iridescent Virus et WIV Wiseana Iridescent Virus), de grande taille (diamètre autour de 150 nm). Lorsque la collection présente le même état de polarisation linéaire V (Vertical) que le faisceau laser incident (configuration VV), on peut observer sur la figure 4.7 uniquement le pic Brillouin intense de l'onde acoustique longitudinal se propageant dans l'eau. Néanmoins, lorsque les polarisations incidente et collectée sont croisées (dans ce cas configuration VH ou HV), le pic Brillouin longitudinal est fortement atténué. Il est ainsi observé une large bande à plus basses fréquences attribuée à la vibration des virus. Bien que les virus WIV et PBCV-1 présentent des tailles différentes (140 nm et 190 nm de diamètre), la large bande observée en configuration VH est centrée autour de 6 GHz dans les deux cas. La dépendance avec l'inverse du diamètre du modèle de Lamb ne semble donc pas être vérifiée pour ces mesures. Néanmoins, d'après les estimations de vitesses du son obtenus dans les cristaux de virus²⁹, ce mode est dans l'ordre de grandeur de la fréquence pour le mode quadrupolaire (5,8 GHz pour 190 nm et 4,3 GHz pour 140 nm).



Figure 4.7 Spectre de diffusion inélastique basses fréquences en configuration VV (rouge) et VH (bleu) pour différentes solutions de virus PBCV-1 (Paramecium Bursaria Chlorella type 1), CIV (Chilo Iridescent Virus) et WIV (Wiseana Iridescent Virus), ainsi que des solutions colloïdales de nanoparticules de polystyrène mesurant 187 nm et 297 nm de diamètre. En configuration VV, le pic observé à 7,4 GHz correspond au mode Brillouin longitudinal de l'eau. Figure reproduite depuis la thèse de S. Sirotkin²⁸.

La large bande à basses fréquences observée en configuration croisée est difficilement attribuable aux modes propres de vibration des virus car sa fréquence ne semble pas dépendre de la taille de l'objet. Les difficultés rencontrées pour mesurer par diffusion inélastique de la lumière les modes propres de vibration de virus dans le cas de solutions concentrées ou de pastilles peuvent avoir deux origines. Tout d'abord la présence de l'eau, même pour les pastilles de virus il reste toujours un peu d'eau qui entraine un amortissement des modes de vibrations à cause de la faible différence d'impédance acoustique. Par ailleurs, il se peut aussi que l'amortissement provienne de la délocalisation de l'onde acoustique confinée à cause de l'interaction forte entre les virus. Cette interaction peut provenir de l'interpénétration des structures élastiques des virus organisés sous forme de cristaux.

4.2.1.ii Nécessité d'étudier une particule unique par diffusion inélastique de la lumière

Dans la partie précédente, nous avons rappelé qu'il existait une forte interaction des virus entre eux lorsqu'ils sont organisés sous forme de cristaux. Cet effet devient gênant si l'on souhaite mesurer les modes propres de vibration. Les précédents travaux présentés dans cette thèse, notamment l'effet des ligands sur les modes de vibration dans le cas des nano-plaquettes de CdSe et les agrégats d'or, ont pu être réalisés grâce à la faible dispersion en taille des échantillons, limitant l'élargissement inhomogène. Cependant, les objets biologiques sont des systèmes complexes qui, bien que très monodisperses, peuvent présenter diverses conformations à l'équilibre. Une mesure sur assemblée ne permettrait donc pas de suivre dynamiquement et finement l'impact d'un stimulus extérieur à cause du moyennage sur l'ensemble des conformations contrairement à une mesure sur objet unique. La force d'une telle mesure a été démontrée expérimentalement pour étudier des nanoparticules d'or individuelle. L'interaction de la vibration avec son environnement est plus facilement observable sur objet unique grâce à l'absence d'élargissement inhomogène due à la dispersion en taille et en forme.

Nous allons décrire à présent ce qu'a apporté la mesure des modes de vibrations de dimère unique de nanoparticules d'or par A. Girard et al.³⁰ en matrice solide de polymère (PVP). L'intérêt de la mesure sur objet unique en matrice solide est prouvé par rapport à l'étude précédente obtenue sur une assemblée de particules³¹. Les mesures sur assemblées de nanoparticules d'or présentent un mode à plus basse fréquence que le mode quadrupolaire qui se révèle avoir deux composantes grâce à la mesure sur dimère unique sur la figure 4.8. Ces modes sont interprétés par l'hybridation du mode $\ell=1$ des deux nanoparticules d'or correspondant au déplacement en opposition de phase longitudinal et transverse. Le couplage mécanique du mode quadrupolaire des deux particules du dimère est aussi observé avec la diminution en fréquence par rapport au cas de la particule unique.



Figure 4.8 Spectre Raman basses fréquences d'un dimère unique de nanoparticule d'or de 100 nm de diamètre pour une excitation laser à 647 nm polarisée selon le grand axe du dimère. Au-dessus, de chaque pic expérimental, une représentation schématique du mode de vibration du dimère. Figure reproduite d'après l'article Girard et al.³⁰

4.2.1.iii Nécessité de travailler en phase liquide

Dans la partie 4.1, nous avons montré la faisabilité et l'intérêt d'une mesure par diffusion inélastique de la lumière en biologie en donnant l'exemple des sphéroïdes de cellules cancéreuses in vitro. Les modes propres de vibration de nanoparticules ont en général une section efficace de diffusion plus faible que les ondes acoustiques progressives mesurées en spectroscopie Brillouin. Les mesures expérimentales ont rarement permis d'observer et d'interpréter les modes basses fréquences de nano-objets biologiques en milieu liquide^{27,32}. Cela s'explique en partie par la composition des nanoparticules biologiques. En effet, au chapitre 2 nous avons montré que les modes de vibrations sont fortement amortis lorsqu'il existe une faible différence d'impédance acoustique entre l'objet et le milieu environnant. C'est le cas des nano-objets biologiques avec le milieu extérieur aqueux. Cet effet a été montré dans le cas de nanoparticules sont usuellement des systèmes de référence pour modéliser les virus en raison de leur taille et propriétés mécaniques similaires. La figure 4.9, tirée de la thèse de S. Sirotkin montre l'évolution du spectre de diffusion inélastique d'une pastille de nanoparticule de polystyrène en fonction de l'évaporation de l'eau qu'elle contient.

Lorsque la pastille est sèche, le spectre présente des pics discrets correspondants aux modes propres de vibration des nanoparticules de polystyrène de 187 nm de diamètre. Notons ici, que la taille des nanoparticules étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du laser incident, les règles de sélection sont modifiées^{34,35} et les moments de plus haut moment angulaire ℓ peuvent être observés. Mais lorsque cette même pastille contient beaucoup d'eau, les pics disparaissent, et le spectre ne présente plus qu'une large bande avec une faible structuration à basses fréquences. En raison de la faible différence d'impédance acoustique entre le polystyrène et l'eau, les modes de vibrations des nanoparticules sont fortement amortis, ainsi que légèrement décalés en fréquence Dans de telles conditions il faut réfléchir à de nouvelles stratégies pour compenser cet effet.



Figure 4.9 Évolution au cours du temps de séchage de la diffusion inélastique basses fréquences de pastilles de nanoparticules de polystyrène de 187nm de diamètre par spectroscopie Brillouin. Apparition de modes sphéroïdaux discrets de Lamb lorsque la pastille est sèche correspondant au mode fondamental quadrupolaire l=2, octupolaire l=3 et de respiration l=0. Figure reproduite d'après l'article Sirotkin et al.³³

Un autre intérêt de mesurer les modes de vibration d'une particule en milieu liquide est de pouvoir aussi modifier l'environnement de façon dynamique. Ainsi, il est possible d'étudier l'interaction des modes de vibration de l'objet avec le milieu extérieur en modifiant par exemple la viscosité. Cette étude a déjà été réalisée précédemment sur des assemblées^{36,37}. Ce type d'étude est cependant limité par la grande dispersion des facteurs de qualité des nano-objets^{38,39}.

4.2.1.iv Discussion de l'effet de la viscosité sur les modes de vibration

Comme il a été montré dans le chapitre 2, une particule dans un milieu environnant présente un amortissement des modes de Lamb dû à la transmission de l'onde acoustique confinée dans la particule au milieu extérieur. Cet amortissement est d'autant plus important que les deux impédances acoustiques sont similaires, mais il ne dépend pas de la taille de l'objet. Le cas d'une nanoparticule dans un liquide peut être considéré comme un cas particulier du modèle précédant puisque les liquides n'ont pas de vitesse du son transverse. Les liquides ont cependant la particularité d'avoir une viscosité. Le modèle théorique pour calculer la fréquence et la largeur à mi-hauteur, reliée à l'amortissement, des modes de vibration d'une nanoparticule en milieu liquide visqueux est détaillé dans l'article de Lucien Saviot et al.⁴⁰ Ce modèle est basé sur la théorie des modes Lamb d'une sphère dans une matrice qui est expliqué dans le chapitre 2. Les vitesses de son longitudinal et transverse de la matrice correspondent dans ce cas à celles d'un matériau viscoélastique. La partie imaginaire des vitesses augmentant avec la fréquence de vibration, l'effet de la viscosité est d'autant plus important que la taille de la particule diminue.

On peut considérer le cas d'une particule métallique d'or dans l'eau, qui présente un fort désaccord d'impédance acoustique et le comparer au cas d'une particule de polystyrène de divers diamètres, qui est un système modèle des virus (diamètre compris entre 10 et 500 nanomètres). Ces résultats sont aussi comparés avec ceux obtenus sans considérer la viscosité dans les tableaux 4.1 et 4.2 respectivement.

R	Condition Libre	Milieu extérieur : eau	Milieu extérieur : eau + viscosité
(nm)	(GHz)	(GHz)	(GHz)
	0 = 0 + 212	311 (Q = 52)	308 (Q = 35)
	$\mathbf{t} = 0 : 312$	FWHM : 5,8	FWHM : 8,9
5	ℓ = 2 : 106	104 (Q = 41)	104 (Q = 16)
		FWHM : 2,6	FWHM : 6,3
		62,3 (Q = 52)	62,1 (Q = 52)
	$\boldsymbol{\ell} = \boldsymbol{0} : 62,3$	FWHM : 1,2	FWHM : 1,2
25	ℓ = 2 : 21,2	20,7 (Q = 41)	20,8 (Q = 21)
		FWHM : 0,5	FWHM : 1,0
	ℓ = 0 : 10,4	10,4 (Q = 52)	10,4 (Q = 52)
		FWHM : 0,2	FWHM : 0,2
150	ℓ = 2 : 3,53	3,69 (Q = 41)	3,45 (Q = 27)
		FWHM : 0,09	FWHM : 0,13

Tableau 4.1 Etude de l'effet du milieu extérieur (eau) sur la fréquence et la largeur à mi-hauteur du mode de vibration quadrupolaire et de respiration d'une particule d'or de divers rayons. Dans le premier cas, le modèle considère uniquement l'impédance acoustique du milieu extérieur alors que le deuxième considère aussi l'effet de la viscosité.

Pour les particules d'or, l'effet de la viscosité est négligeable pour les particules de quelques centaines de nanomètres de diamètre mais augmente fortement l'amortissement du mode de respiration pour les objets de moins de dix nanomètres de diamètre. Le mode quadrupolaire est un mode de vibration avec un déplacement principalement transverse à la surface contrairement au mode de respiration qui est radial. Ainsi, la transmission de l'onde acoustique à l'interface avec le liquide est faible et donc l'amortissement du mode quadrupolaire est beaucoup plus affecté par la viscosité.

Pour le cas des particules de polystyrène, le désaccord d'impédance acoustique étant faible, même sans prendre en compte la viscosité, le mode de respiration est fortement amorti. Dans ce cas, l'effet de la viscosité est principalement de plus en plus diminuer la fréquence de vibration lorsque le diamètre de l'objet diminue. En effet, plus la taille de l'objet diminue, plus la fréquence de vibration augmente et donc plus les vitesses du son longitudinal et transverse sont plus grandes. L'approche proposée au chapitre 2, considérant simplement l'impédance acoustique avec une onde acoustique plane ($Z = \rho V$) ne convient plus pour déterminer la fréquence et l'amortissement des modes de vibrations.⁴¹ Il faut alors utiliser une expression de l'impédance avec des valeurs complexes.⁴²

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en	nilieu liquide et système	s biologiques : du sphéroïde de cell	ules
tumorales au virus			

R	Condition Libre	Milieu extérieur : eau	Milieu extérieur : eau + viscosité
(nm)	(GHz)	(GHz)	(GHz)
	0 0 210	197 (Q = 1,4)	146 (Q = 1, 1)
5	$\mathbf{t} = 0 : 210$	FWHM : 143	FWHM : 129
	ℓ = 2 : 101	73,3 (Q = 12)	51,0 (Q = 0,8)
		FWHM : 5,8	FWHM : 66
30	$\boldsymbol{\ell} = \boldsymbol{0} : 34,9$	32,8 (Q = 1,4)	30,8 (Q = 1,4)
		FWHM : 23,8	FWHM : 22,6
		12,2 (Q = 12)	10,9 (Q = 2,7)
	t = 2 : 16,9	FWHM : 1,0	FWHM : 4,1
200	$\ell = 0:5,24$	4,92 (Q = 1,4)	4,87 (Q = 1,4)
		FWHM : 3,6	FWHM : 3.6
	ℓ = 2 : 2,53	1,83 (Q = 12)	1,76 (Q = 6)
		FWHM : 0,15	FWHM : 0,3

Tableau 4.2 Etude de l'effet du milieu extérieur (eau) sur la fréquence et la largeur à mi-hauteur du mode de vibration quadrupolaire et de respiration d'une particule de polystyrène de divers rayons. Dans le premier cas, le modèle considère uniquement l'impédance acoustique du milieu extérieur alors que le deuxième considère aussi l'effet de la viscosité.

A partir de ces calculs, il est ainsi possible de calculer un facteur de qualité Q des modes de vibration défini par le rapport entre la fréquence et la largeur à mi-hauteur. Cependant, des mesures ont été réalisées par spectroscopie résolue en temps sur objet unique pour calculer le facteur de qualité d'une nanoparticule d'or en milieu liquide.^{38,39} Les facteurs de qualité obtenus sont bien inférieurs à ceux calculés par le modèle visqueux. Il est proposé de considérer en plus un mécanisme de dissipation de l'énergie acoustique intrinsèque à la particule. Cette contribution varie du simple au double suivant l'objet et pourrait provenir de la couche de ligands ou de défauts dans la structure cristalline.

4.2.1.v Nécessité de travailler avec la diffusion inélastique de la lumière

Les mesures de mode de vibration de nanoparticule unique en milieu liquide ont déjà été obtenues par spectroscopie résolue en temps^{43,44}. Néanmoins, cette technique présente quelques limitations. Pour forcer les vibrations acoustiques, il est nécessaire que la nanoparticule soit très absorbante à la longueur d'onde du faisceau de pompe. Ce type de mesure est donc limité principalement à des nanoparticules métalliques ou de semi-conducteurs tandis que la diffusion inélastique n'est pas restreinte par la nature de l'objet. Par rapport à la spectroscopie résolue en temps, qui mesure principalement le mode de respiration dans le cas d'objets de symétrie sphérique, il a été montré dans les chapitres précédents que la diffusion inélastique permet d'observer plus de modes de vibration⁴⁵.

Cependant, à l'heure actuelle, les mesures par diffusion inélastique sur objet unique ont seulement été réalisées soit sur de grandes particules de silicium⁴⁶ (200 nm) et de polymère (PMMA 300 nm)⁴⁷ qui présentent des section efficaces de diffusion plus importantes, soit sur des nanoparticules métalliques (100 nm) en utilisant la résonance plasmon de surface pour exalter le signal³⁰. Si on l'ajoute le fait que les mesures réalisées sur les pastilles de nanoparticules de polystyrène humide ont montré que l'amortissement des modes de Lamb est important³³, il faut donc envisager d'exalter le champ électrique localement comme pour le dimère unique d'or ou de stimuler la vibration pour effectuer la mesure d'une particule unique par spectroscopie inélastique de la lumière en milieu liquide.

4.2.2 Les premières mesures vibrationnelles de particule unique en milieu liquide

En 2014, une nouvelle technique⁴⁸, appelée Extraordinary Acoustic Raman spectroscopy, a été proposée et utilisée pour mesurer les vibrations de nanoparticules en phase liquide. La nanoparticule est maintenue à une position donnée par piégeage optique à l'aide d'une nano-pince plasmonique. Le laser de piégeage est modulé à une fréquence ajustable à celle du mode propre de vibration de l'objet piégé. Il est donc possible d'appliquer un champ modulé à la particule piégée pour stimuler la vibration. Pour que cet effet soit observable, il est nécessaire d'avoir des champs électriques intenses qui sont concentrés par la résonance plasmon de surface de nano-trous dans une surface métallique. Ces dernières permettent aussi de concentrer le champ électrique pour obtenir des forces optiques suffisantes pour piéger des objets nanométriques. Nous allons détailler à présent les principes de la nano-pince plasmonique puis de la stimulation des modes de vibration.

4.2.2.i Piégeage plasmonique de nanoparticule unique en phase liquide

L'existence des forces optiques a été postulée par Kepler à la suite de l'observation de l'influence des radiations solaires sur la queue des comètes⁴⁹. Euler⁵⁰ démontra que la lumière exerce une pression sur un objet positionné dans la direction de propagation du faisceau et cette force sera mesurée expérimentalement en 1901 par Nichols et Hull⁵¹. L'interaction lumière matière, produisant les forces optiques, est liée au phénomène de diffusion qui peut être décrit par différentes approximations suivant le rapport de taille entre l'objet et la longueur d'onde.

Lorsque la taille de l'objet est bien plus grande que la longueur d'onde, l'optique géométrique peut être utilisée pour obtenir les forces optiques en effectuant un bilan d'impulsion sur les rayons incidents et diffusés (figure 4.10). Lorsque l'objet est illuminé de façon uniforme, la force de pression de radiation est obtenue dans la direction de propagation. Il existe aussi une force de gradient lorsque l'objet est illuminé de façon inhomogène qui pousse l'objet vers le maximum d'intensité lumineuse.



Figure 4.10 Interprétation de l'origine des forces optiques de pression de radiation et de gradient dans le cadre de l'optique géométrique.

Les objets piégés dans le cadre de la thèse ont une dimension bien inférieure à la longueur d'onde, correspondant à l'approximation de la diffusion Rayleigh. Une expression analytique de ces deux forces peut être obtenue en considérant la force de Lorentz exercée par le champ sur la particule et la polarisabilité. Elle est donnée par la relation de Clausius-Mossotti dont le calcul détaillé peut être trouvé dans la thèse de S. Gaugiran⁵².

$$\overline{F_{pres}} = \frac{I_0}{c} \frac{128\pi^5 R^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2}\right)^2 n_m \overline{e_k}$$
(4.7)

$$\overrightarrow{F_{grad}} = \frac{n_m^3 R^3}{2} \left(\frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2} \right)^2 \vec{\nabla} |\vec{E}|^2$$
(4.8)

Avec I₀ l'intensité lumineuse, n_p et n_m l'indice de réfraction respectif de la particule et du milieu extérieur, $\vec{\nabla} |\vec{E}|^2$ le gradient de l'intensité du champ électrique et $\vec{e_k}$ la direction de propagation.

L'équipe de A. Ashkin a été pionnière dans l'utilisation des forces optiques⁵³ en montrant qu'un laser fortement focalisé permet de confiner une particule micrométrique dans les trois dimensions de l'espace⁵⁴. Cette première démonstration de pince optique est à l'origine de nombreuses recherches depuis 40 ans. Les pinces optiques ont été intégrées dans de nombreux types d'expérience comme la mesure de force d'interaction entre nano-objets⁵⁵, la construction de nanostructures⁵⁶, la spectroscopie de luminescence⁵⁷ ou Raman⁵⁸ sur nano-objet unique. Le principe du piégeage optique repose sur ces deux forces : pression de radiation et force de gradient. Au niveau du point focal, la force de gradient domine et confine l'objet dans les trois direction de propagation la particule en dehors du point focal⁵⁹. Ces deux forces forment un puit de potentiel harmonique où le déplacement de la particule au sein du piège est approximé par la loi de Hooke à trois dimensions⁶⁰. Dans la direction de propagation, la raideur du piège prend en compte les deux forces optiques alors que dans les deux autres directions seule la force de gradient intervient.

Les forces optiques dépendent de nombreux paramètres : intensité, longueur d'onde, indice optique et taille de l'objet. Avec les pinces optiques classiques, il est donc difficile d'attraper des objets nanométriques⁶¹. En effet, en réduisant la taille, la force de gradient diminue rapidement à cause de sa dépendance selon le cube du rayon. Pour contrer cet effet, il faut soit augmenter la profondeur du potentiel du piège en augmentant l'intensité lumineuse⁶², soit augmenter le confinement du piège en améliorant la focalisation du laser. Cependant la taille minimale au niveau du point focal est limitée par la condition de diffraction (de l'ordre de 590 nm pour une longueur d'onde à 1064 nm).

4.2.2.ii Piégeage de nano-objet : nano-pince plasmonique

Pour dépasser cette limite, il a été proposé d'utiliser la résonance de plasmon de surface de nanoantenne pour réaliser des pinces optiques pour nanoparticules. Les nano-antennes sont constituées de deux nanostructures métalliques espacées par un gap nanométrique permettant de localiser le champ électrique à l'interstice appelé hot spot⁶³. Il existe de nombreux types de nanostructure dont par exemple des nanoplots d'or groupés par paires⁶⁴ ou diverses formes de trou nanométrique dans un film métallique^{65,66}. La résonance plasmon de surface est ajustable en modifiant les paramètres géométriques des nanostructures. Le gap entre les nanostructures pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres, ce type de piège permet d'atteindre un confinement du champ électrique bien au-delà de la limite de résolution optique. Ainsi la distribution de position avec le mouvement brownien d'une particule piégée par une nano-pince plasmonique est restreinte d'un facteur 10 par rapport au cas d'une pince optique classique⁶⁴. Le déplacement d'une particule dans un piège optique est équivalent à celui d'un oscillateur harmonique amorti excité thermiquement. Par le théorème de l'équipartition de l'énergie $\frac{1}{2}k_BT = \frac{1}{2}\kappa\langle x^2 \rangle$, le mouvement Brownien $\langle x^2 \rangle$ permet de déduire la raideur du piège κ . La raideur du piège est donc augmentée d'un facteur 100 dans le cas de la nano-pince plasmonique (de 1,0 10⁻⁴ pN/nm à 1,3 10⁻² pN/nm).

Les structures de type nano trou ont un autre avantage, notamment lorsque les effets thermiques sont considérés. En effet, les antennes plasmoniques présentent de fortes augmentations locales de la température. Cet échauffement peut être problématique s'il dégrade l'objet piégé. En utilisant des nano-trous, il est possible de profiter de la grande conductivité thermique du film métallique pour réduire ces effets thermiques⁶⁷.

4.2.2.iii Excitation des modes vibrationnels par électrostriction

Dans l'article de Wheaton et al.⁴⁸, la nanoparticule est piégée avec une nano-pince plasmonique basée sur une nanostructure en double trou dans un film d'or. Cette structure présente une résonance de plasmon de surface autour de 853 nm. La figure 4.11 montre de quelle manière est obtenue la stimulation des modes de vibration de la particule piégée avec l'électrostriction. Le processus d'électrostriction correspond à la capacité d'un matériau à être contraint en présence d'un champ électrique. Ce même processus est utilisé dans le cas de la spectroscopie Brillouin stimulée où des ondes acoustiques progressives sont générées dans le matériau. Deux lasers de piégeage sont utilisés dont l'un est laissé à longueur d'onde fixe (f1) et l'autre est varié finement en longueur d'onde (f2) en contrôlant la température. Ces deux faisceaux interfèrent en formant un battement optique de fréquence de modulation $\frac{f_1-f_2}{2}$. Ainsi, le champ électrique au niveau de

la particule induit une force d'électrostriction, dépendant du gradient du champ électrique au carré ∇E^2 , modulée à une fréquence $f_{bat} = f_1 - f_2$. Lorsque la fréquence est résonante avec un mode propre, les contraintes modifient périodiquement la densité de la particule et stimulent la vibration.



Figure 4.11 Représentation schématique de la modulation des forces d'électrostriction pour stimuler les modes de vibration de l'objet piégé. Deux lasers légèrement décalés en fréquence (f_1 et f_2) interfèrent pour produire des battements optiques dont l'enveloppe de modulation est $\frac{f_1-f_2}{2}$. Les forces d'électrostriction sont modulées à la fréquence de battement $f_1 - f_2$. La fréquence de battement est balayée en modifiant la longueur d'onde du laser 2 pour trouver les résonances avec les modes propres de vibration de la particule piégée.

Les fréquences de résonance du nano-objet sont détectées en mesurant l'augmentation des fluctuations de l'intensité transmise à travers le piège qui proviennent du mouvement Brownien de la particule dans le piège. Cette augmentation est attribuée aux déplacements de l'objet provenant d'un échauffement local. Cette technique, appelée EAR (Extraordinary Acoustic Raman), présente l'avantage de ne pas dépendre de l'amortissement de la vibration par délocalisation de l'énergie acoustique ou par viscosité car la mesure provient de la température. Cette technique présente aussi l'avantage de ne pas mesurer la diffusion inélastique de la lumière et ne requiert donc pas un spectromètre permettant de filtrer la raie Rayleigh. L'augmentation des fluctuations de l'intensité transmise est mesurée par une photodiode en fonction de la fréquence de battement. Le spectre vibrationnel est obtenu en traçant la moyenne quadratique de l'intensité transmise en fonction de cette fréquence de battement (figure 4.12).
Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus



Figure 4.12 A) Moyenne quadratique de l'intensité transmise pour une nanoparticule de polystyrène de 20 nm de diamètre piégée en fonction de la fréquence de battement des lasers de piégeage. Les lignes bleues en trait plein et en pointillé correspondent à la fréquence théorique pour le mode quadrupolaire et de respiration respectivement. B) Moyenne quadratique de l'intensité transmise pour une protéine (conalbumine) piégée en fonction de la fréquence de battement des lasers de piégeage pour 20 mesures différentes. La ligne en rouge représente la moyenne de ces 20 mesures. Figures reproduites d'après l'article Wheaton et al.⁴⁸

Cette technique a été utilisée dans un premier temps sur des nanoparticules de polystyrène de diverses tailles pour valider les fréquences obtenues par rapport aux valeurs théoriques du modèle de Lamb. Sur la figure, il est observé le mode quadrupolaire $\ell=2$ et de respiration $\ell=0$ d'une nanoparticule de polystyrène de 20nm de diamètre. D'autres spectres ont été obtenus avec diverses protéines mais il n'est pas possible de comparer les modes de vibration observés avec d'autres résultats de la littérature.

4.2.2.iv Discussion des facteurs de qualité observés en EAR

D'après la figure 4.12.A, les modes de vibration quadrupolaire et de respiration de la particule de polystyrène piégée dans l'eau présente un facteur de qualité de l'ordre de 8 et 13 respectivement. Cependant, d'après les valeurs calculées dans le tableau 4.2 pour des sphères de polystyrène dans de l'eau en prenant en compte la viscosité, les facteurs de qualité sont bien inférieurs, de l'ordre de l'unité. Même en prenant en compte la diminution de la viscosité par l'échauffement local autour du piège plasmonique, ces facteurs de qualités ne parviennent pas être expliqués.

Cette technique de mesure revient à regarder la réponse fréquentielle à la force d'électrostriction de la nanoparticule piégée, qui peut être assimilée à un oscillateur harmonique amorti en première approximation. A une dimension, un tel oscillateur est décrit par l'équation suivante :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + b\frac{dx}{dt} + kx = F_0\cos(\omega t)$$
(4.9)

Avec m la masse du système et k la constante de raideur. Le terme $F_0 \cos(\omega t)$ représente la force motrice alors que le terme d'amortissement est $-b \frac{dx}{dt}$.

Dans le régime sous-amorti (facteur de qualité supérieur à 0,5), la réponse du système à la force motrice présente une résonance lorsque la fréquence de l'excitation est proche de la fréquence propre de l'oscillateur. Pour des systèmes faiblement amorti ($Q \gg 1$), l'amplitude des oscillations est d'autant plus importante avec une résonance fine centrée sur la fréquence propre de l'oscillateur. Ainsi, pour observer efficacement les modes de vibration de l'objet piégé par la technique EAR, il faut que ces derniers présentent un facteur de qualité dans l'eau au moins supérieur à quelques unités. D'après les valeurs calculées dans le tableau 4.1, il est possible d'observer le mode quadrupolaire et de respiration de nanoparticules d'or de seulement 10 nm de diamètre. Pour les objets qui ont un faible désaccord d'impédance acoustique avec l'eau, tel que le polystyrène, les facteurs de qualité du mode respiration sont de l'ordre de 1 même pour de grosses particules de 400 nm de diamètre. Si les modes de respiration sont difficiles à observer pour ces objets, le mode quadrupolaire possède un facteur de qualité de 2,7 pour une particule de polystyrène de 60 nm de diamètre.

4.2.3 Montage expérimental développé à l'ILM

Le but du montage optique, dont le schéma est détaillé en figure 4.13, est de réaliser l'étude des modes de vibration en milieu liquide sur nano-objet unique de façon similaire à la technique présentée précédemment. Durant ma thèse, j'ai développé le montage optique se présentant en différentes parties qui sont résumées ici et détaillées dans les parties suivantes.

4.2.3.i Descriptif général

La première partie (cadre orange sur la figure 4.13) a pour vocation le piégeage des nanoparticules en milieu liquide en utilisant la technique des nano-pinces plasmoniques détaillée dans la partie précédente. Un laser à 1064 nm est focalisé avec un objectif X50 d'ouverture numérique 0,65 sur un nano-trou résonant dans un film d'or. La polarisation et la puissance du laser incident sont contrôlées par une lame demi-onde et un polariseur. La détection d'un piégeage éventuel est effectuée en repérant des sauts d'intensité dans la transmission du laser à l'aide d'une photodiode InGaAs.

La deuxième partie du montage (cadre rouge sur la figure 4.13) permet la stimulation des modes propres de vibration de l'objet piégé en milieu liquide par modulation des forces d'électrostriction. Les battements optiques sont obtenus par l'interférence dans une fibre monomode de deux lasers 1550 nm accordables. Pour que l'interférence soit efficace, une lame demi-onde est placée avant injection dans la fibre pour que les deux faisceaux aient le même état de polarisation. Contrairement au montage de R. Gordon, le piégeage et la modulation des forces d'électrostriction sont décorélés. Une deuxième photodiode InGaAs mesure les fluctuations de l'intensité transmise à 1550 nm. En décorrélant le piégeage de la stimulation de vibration, il peut être imaginé de réaliser une mesure modulée du signal transmis en fonction de l'application ou non des battements optiques. De plus avec une longueur d'onde de 1550 nm, en plus du processus d'électrostriction, les vibrations peuvent être stimulées par effet thermique dû à la faible absorption du milieu aqueux environnant.

La dernière partie du montage (cadre vert sur la figure 4.13) présente une source d'excitation à 532 nm pour deux applications différentes. L'excitation dans le visible peut être utilisée pour des mesures de fluorescence sur l'objet piégé. Cette mesure de fluorescence permet dans un premier temps de confirmer le piégeage d'une nanoparticule. Un filtre notch à 532 nm est placé avant la détection dans ce cas et la détection de la fluorescence est réalisée par un compteur de photon. Il sera montré par la suite, une preuve de principe de ce montage en piégeant une nanoparticule de polystyrène dopée en rhodamine. Une autre utilité de cette excitation à 532 nm est de pouvoir effectuer des mesures des modes de vibration de la particule piégée par diffusion inélastique de la lumière en couplant le signal rétrodiffusé avec le spectromètre Brillouin car la transmission des nano trous accordés autour de 1064 nm est faible dans le domaine visible.



Figure 4.13 Schéma du montage optique réalisé au cours de ma thèse. Il peut être séparé en trois parties : le piégeage d'une nanoparticule en milieu liquide (orange), la stimulation des modes de vibration par électrostriction (rouge) et la mesure optique (fluorescence, spectroscopie Brillouin) sur objet unique (vert). Cette dernière fonction est réalisée en rétrodiffusion.

Le montage présente donc trois longueurs d'onde d'excitation différentes (532, 1064 et 1550 nm) qui peuvent être séparées en trois gammes de longueur d'onde par deux lames dichroïques de fréquence de coupure 650 nm et 1150 nm. Chaque partie de ce montage a été développée et testée indépendamment. Les étapes de développement et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

4.2.3.ii Caractéristique de la surface d'or nano-structurée

La surface d'or, nano-structurée pour réaliser les nano-pinces plasmoniques, a été achevée par J. Berthelot post-doctorant dans l'équipe de R. Quidant à l'ICFO. L'échantillon est composé d'une lame en verre recouverte d'un film d'or de 100 nm d'épaisseur. Les nanostructures ont été gravées par faisceau d'ions et présentent trois types de géométrie (figure 4.14) : des trous, des doubles trous (DNH Double Nano Hole) et des nœuds papillon (BNA Bowtie Nano Aperture). De par leur géométrie, ces deux derniers types présentent un gap plus petit, permettant de piéger de plus petites particules. Les nanostructures présentent une résonance plasmon de surface autour de 1064 nm qui est ajustée en fonction de leur taille. La longueur d'onde du laser de piégeage à 1064 nm est choisie en accord avec la résonance plasmon de surface des structures. Les trous ont des diamètres allant de 210 nm à 360 nm et les BNA une taille de 130 nm à 250 nm avec un gap constant de 80 nm.



Figure 4.14 Représentation schématique des trois types de structures présentent sur le film d'or pour le piégeage plasmonique avec leur image TEM correspondante : trou, double-trou (DNH) et nœud papillon (BNA). Chaque type de structure présente différentes tailles dont les dimensions extrêmes sont données sur le schéma.

4.2.4 Piégeage optique de nanoparticules

Pour le piégeage, les nanoparticules sont placées dans une chambre micro fluidique (figure 4.15). De la graisse à vide est utilisée pour fermer hermétiquement 20 μ L de solution colloïdale entre la surface d'or et une lamelle de verre. La solution est en dessous de la surface d'or afin de profiter de la force de pression de radiation pour pousser les particules vers le piège.



Figure 4.15 Représentation schématique de la chambre micro-fluidique contenant la solution colloïdale

Le signal de piégeage correspond à la mesure du signal laser transmis par le nano-trou. En effet, dans les années 1940, Bethe⁶⁸ propose une théorie pour les propriétés de diffraction de trou nanométrique pour une plaque d'épaisseur nulle. La transmission évolue selon le facteur $(r/\lambda)^4$. La transmission doit diminuer drastiquement lorsque la longueur d'onde devient plus grande que la dimension du trou. Il a été cependant observé expérimentalement⁶⁹ que la courbe de transmission pour un trou circulaire dans une surface métallique en fonction de la longueur d'onde présente un pic par-dessus la décroissance en $(r/\lambda)^4$. Ce pic de transmission peut être expliqué par l'excitation du plasmon de surface localisé sur la surface métallique formant le trou⁷⁰.

4.2.4.i Efficacité de piégeage : effet de la polarisation

Pour identifier optiquement le type de structure à l'aide du signal du laser de piégeage transmis à 1064 nm, une étude en polarisation peut être réalisée. La figure 4.16 montre la transmission des trois types de structure présents sur la surface d'or en fonction de l'état de polarisation du laser. Sur un trou de symétrie cylindrique, la résonance plasmon de surface ne dépend pas de la polarisation. Ainsi l'intensité transmise pour les trous n'est que faiblement modifiée par la polarisation de l'onde incidente. Cette fluctuation peut s'expliquer par la modification de la puissance laser au niveau du piège lorsque la polarisation est modifiée par la lame demi-onde. Pour les deux autres types de structures, DNH et BNA, la symétrie cylindrique est brisée. Ils possèdent un grand et petit axes qui présentent des résonances différentes comme il est observé, par exemple, sur le spectre d'absorption dans le cas des bâtonnets métalliques⁷¹. En alignant la polarisation suivant le grand ou le petit axe du nano trou, le plasmon de surface localisé correspondant est excité de façon sélective. Ainsi la polarisation de l'onde incidente influence la transmission pour ces deux structures. N'excitant plus le plasmon de surface de façon optimale, le champ est beaucoup moins exalté autour de la structure et les forces de rappel du piège diminuent. Pour les DNH et BNA, l'état de polarisation optimal est identique et correspond au cas où la polarisation est selon le petit axe de la structure (orthogonal au gap). Lorsque la polarisation est selon le grand axe, la transmission est fortement diminuée et est un indicateur de fiabilité sur la géométrie de la structure.



Figure 4.16 Courbe de transmission des 3 types de structures (trous, double trous DNH et nœud papillon BNA) en fonction de l'axe de polarisation de l'onde incidente. Pour θ =90°, la polarisation incidente est selon le grand axe des structures DNH et BNA.

4.2.4.ii Efficacité de piégeage : choix de la longueur d'onde

Dans le montage réalisé, les battements optiques pour l'électrostriction sont réalisés avec deux sources laser accordables à 1550 nm. Le piégeage optique est obtenu avec une source laser et des nano-trous présentant une résonance plasmon de surface autour de 1064 nm. Pour que la stimulation des modes de vibrations soit efficace, il faut que les structures soient aussi résonantes à 1550 nm. Une cartographie de l'ensemble des pièges a donc été réalisée à 1064 nm et 1550 nm (figure 4.17). La géométrie des structures de l'échantillon a été calculée pour avoir une résonance autour de 1064 nm. Il est ainsi normal d'observer une diminution de l'intensité transmise pour les trois types de structures avec une excitation à 1550 nm avec une polarisation selon le petit axe. Il est intéressant de noter cependant qu'avec une excitation à 1550 nm avec une polarisation selon le grand axe, la transmission des DNH est augmentée et plus particulièrement pour ceux de petites tailles. Pour ces derniers, la résonance plasmon de surface selon le grand axe doit être proche de 1550 nm. En utilisant les pièges de type DNH, il est ainsi possible d'utiliser les deux résonances en focalisant le faisceau 1064 nm avec polarisation selon le petit axe et celui de 1550 nm selon le grand axe.



Figure 4.17 Cartographie en transmission des nano-structures nœuds papillon (BNA), double trou (DNH) et trou à A) 1064 nm (polarisation $\theta=0^{\circ}$) et B) 1550nm (polarisation $\theta=90^{\circ}$). Chaque piège est gravé en trois exemplaires et leur taille augmente selon l'axe X.

4.2.4.iii Stabilité du piège, effet SIBA

La résonance plasmon de surface des nanostructures est sensible à l'indice optique de l'environnement local. Quand un objet d'indice optique différent du milieu environnant est piégé par la nano-pince plasmonique, la courbe de résonance est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde. Ainsi si le laser de piégeage a une longueur d'onde légèrement plus grande que la résonance plasmon de surface du piège vide, la présence d'une particule dans le piège décale la résonance vers le laser ce qui se traduit par une augmentation du signal transmis (figure 4.18). Cette configuration présente l'intérêt que si une particule tente de s'échapper, la diminution de la transmission entraine une baisse de l'impulsion totale traversant le piège impliquant l'apparition d'une force de rappel pour ramener la particule dans sa position d'équilibre. Ce principe, appelé self-induced back-action (SIBA)⁷², permet d'améliorer la qualité du piégeage dans le temps. La figure 4.16 montre la transmission du laser de piège à 1064 nm pour une taille de piège BNA permettant d'être en configuration SIBA. Le début de la courbe en noire correspond à l'intensité transmise dans le piège vide et en rouge le signal transmis lors du piégeage d'une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre. Il est possible d'observer sur la courbe du signal transmis un troisième niveau d'intensité correspondant au piégeage intermittent d'une deuxième nanoparticule d'or.



Figure 4.18 (A) Schéma représentant la position de la longueur d'onde de piégeage fixe à 1064 nm par rapport à la résonance plasmon de surface du piège lorsqu'il est vide ou rempli avec une nanoparticule. (B) Signal transmis à 1064 nm à travers une nano-structure BNA (BNA n°6 200 nm) au cours du temps pour le piégeage d'une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre. En noir, la transmission avant piégeage et la courbe en rouge après piégeage présente un troisième niveau correspondant à la présence intermittente d'une deuxième particule dans le piège

Lorsque la longueur d'onde du laser de piégeage est inférieure à la résonance du piège vide, le piégeage d'une particule se traduit par une diminution du signal transmis (figure 4.19.A). Enfin la dernière configuration correspond au cas où le laser de piégeage est proche de la longueur d'onde de résonance du piège vide et le niveau de transmission est peu modifié lorsqu'une particule est piégée. La détection du piégeage s'effectue dans cette configuration en observant l'augmentation des fluctuations du signal transmis provenant de l'agitation de la particule dans le piège (figure 4.19.B).

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus



Figure 4.19 Signal transmis à 1064 nm à travers une nano-structure BNA de taille différente (A) BNA n°4 (220 nm) et (B) BNA n°1 (250 nm) au cours du temps pour le piégeage d'une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre. En dessous de chaque courbe, un schéma représente la position de la longueur d'onde de piégeage fixe à 1064 nm par rapport à la résonance plasmon de surface du piège.

4.2.4.iv Stabilité du piège et choix des nanoparticules piégées

Il a été montré précédemment que le piégeage dépend de la géométrie du nano trou mais il varie aussi selon le type d'objet piégé. En effet, d'après les expressions des forces optiques, ces dernières sont d'autant plus importantes que la taille de l'objet et la différence d'indice optique avec le milieu extérieur augmentent. L'indice optique de la particule modifie aussi le décalage de la résonance plasmon de la nano-structure et donc le saut d'intensité indiquant le piégeage. Les exemples précédents de courbe de piégeage ont été réalisés avec des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre. Pour le développement des nano-pinces plasmoniques, la preuve de principe a été effectuée avec une solution de nano-diamant de taille inférieure à 150 nm en raison de la grande différence d'indice optique. L'objectif du montage étant d'étudier des objets d'intérêts biologiques, le système modèle considéré par la suite est une solution colloïdale de nanoparticules de polystyrène de 58 nm de diamètre. En effets, ces nanoparticules ont une taille du même ordre de grandeur et des propriétés mécaniques similaires à celles des virus. Depuis de nombreuses années, les nanoparticules de polystyrène sont donc utilisées comme système modèle de référence pour les études sur les virus⁷³. Deux exemples de signal de piégeage et dépiégeage, par coupure du laser à 1064 nm, sont représentés en figure 4.20 pour les nanodiamants et les particules de polystyrènes. Il est ainsi observé deux niveaux de transmission du laser de piégeage correspondant

respectivement au cas où le piège est vide et rempli avec une nanoparticule. Lorsque le laser de piégeage est éteint, la nanoparticule est libérée du nano-trou. En rallumant le laser de piégeage, la transmission retourne au niveau correspondant au cas où le piège est vide.



Figure 4.20 Signal transmis à 1064nm à travers une nano-structure BNA mesuré par une photodiode InGaAs au cours du temps lors du piégeage de nanodiamant (A) et de nanoparticule de polystyrène de 58 nm de diamètre (B).

4.2.4.v Validation expérimentale de la nano-pince : observation de la fluorescence de nanoparticule unique piégée.

Le piégeage stable dans le temps d'une nanoparticule de polystyrène ayant été obtenu, la prochaine étape fut de montrer la possibilité d'effectuer des mesures optiques sur cet objet piégé en liquide. Cette preuve de principe est obtenue en mesurant le signal de fluorescence de façon corrélée avec le signal de piégeage. Les nanoparticules de polystyrènes utilisées sont dopées avec un colorant organique, la rhodamine. Ce colorant excité à 532 nm présente une fluorescence autour de 560 nm. Le signal de fluorescence est mesuré en rétrodiffusion avec un compteur de photon fibré. La rétrodiffusion du laser est fortement diminuée avec un filtre notch en amont du compteur de photon. L'augmentation de la transmission du piège à 1064 nm, correspondant au piégeage d'une particule, est corrélée avec une hausse du signal mesuré par le compteur de photon et provenant de la fluorescence de la rhodamine (figure 4.21). Cette mesure confirme aussi que l'augmentation du signal mesuré par transmission du laser à 1064 nm correspond bien à un événement de piégeage d'une nanoparticule. Lorsque le laser de piégeage est coupé, la particule est relâchée et il est observé un retour au niveau initial correspondant à l'état vide du piège. En rallumant le laser de piégeage une particule est de nouveau piégée rapidement, ce qui est également confirmé par le signal de fluorescence mesuré. Dans ce deuxième événement de piégeage, le saut d'intensité transmise est plus faible. Cela peut être expliqué par la position de la nanoparticule dans le piège. En effet, si la particule est plus éloignée de la nanostructure, la résonance plasmon de surface est moins modifiée.

Chapitre 4 : Spectroscopie inélastique en milieu liquide et systèmes biologiques : du sphéroïde de cellules tumorales au virus



Figure 4.21 Signal transmis à 1064nm à travers un nano-trou mesuré par une photodiode InGaAs (courbe noire) et signal mesuré en rétrodiffusion dans le visible par un compteur de photons au cours du temps. Il est observé, à la fois par le signal transmis et la fluorescence, deux événements de piégeage d'une nanoparticule de polystyrène de 58 nm de diamètre dopée en rhodamine.

4.2.5 Première tentative d'étude des modes vibrationnels de la particule piégée en milieu liquide

Dans les travaux de l'équipe de Gordon, le signal mesuré par une photodiode correspond aux fluctuations de la transmission du laser de piégeage en fonction des fréquences de battements. Il est observé que l'écart-type du signal transmis est augmenté lorsque la fréquence de battement du piégeage est résonante avec un mode propre de la particule piégée.



Figure 4.22 Spectre Brillouin, avec une excitation à 532 nm, lors du piégeage d'une nanoparticule d'or de 100nm en milieu liquide. Le pic Brillouin observé à 7,9 GHz provient du mode acoustique longitudinal de l'eau. Les pics marqués d'un astérisque proviennent du laser 532 nm.

Le montage optique proposé permet aussi de mesurer le signal transmis du laser de piégeage à 1064 nm et des deux lasers à 1550 nm pour le battement optique. Un inconvénient de la méthode basée sur les fluctuations du signal transmis provient de la résolution du spectre vibrationnel qui est limité par le pas en fréquence du laser accordable. Avec les sources accordables présentes dans le montage, une résolution inférieure à 0,5 GHz pourrait être obtenue alors que dans la publication de Wheaton et al.⁴⁸, la résolution est de l'ordre de 4 GHz. Une mesure de la diffusion inélastique par le tandem Fabry-Pérot permet d'améliorer sensiblement la résolution du spectre. Il a été proposé de commencer à mesurer les modes de vibrations de l'objet dans le piège par spectroscopie Brillouin. Un laser 532 nm est focalisé au niveau du piège et le signal rétrodiffusé est mesuré par le tandem Fabry Pérot. A l'heure actuelle, seul le signal Brillouin du solvant a pu être mesuré d'après la figure 4.22 lors du piégeage d'une nanoparticule d'or de 100 nm de diamètre.

4.3 Stimulation vibrationnelle par battement optique

4.3.1 Théorie de la diffusion Brillouin stimulée

La diffusion inélastique de la lumière étudiée précédemment est un processus spontané provenant des fluctuations de densité du matériau dues à des effets thermiques. Dans le cas de la diffusion stimulée, ces fluctuations sont induites par un champ électrique appliqué. La configuration pour la diffusion Brillouin stimulée est représentée sur la figure 4.23 où un laser incident de fréquence ω_L est diffusé par les fluctuations de l'indice optique provenant de l'onde acoustique de fréquence Ω . La lumière est rétrodiffusée à la fréquence Stokes $\omega_S=\omega_L-\Omega$ car l'onde acoustique se propage dans la même direction que le laser incident. Le processus est stimulé car l'interférence entre le laser incident et la lumière rétrodiffusée à la fréquence Stokes contient une composante à la fréquence de l'onde acoustique augmentant l'amplitude de cette dernière. Il existe ainsi un effet rétroactif positif car l'augmentation de l'onde acoustique favorise aussi l'onde Stokes diffusée. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de l'augmentation de l'onde acoustique par l'interférence entre le laser incident et la luser incident et l'onde Stokes rétrodiffusée. Le processus d'électrostriction, qui a été présenté précédemment, tend à densifier le matériau dans les zones à haut champ électrique, et l'échauffement provenant de l'absorption optique qui entraine une dilatation du matériau.



Figure 4.23 Représentation schématique de la diffusion Brillouin stimulée

Il existe deux configurations possibles de diffusion Brillouin stimulée. La méthode montrée précédemment, appelée générateur, implique un seul laser incident et la diffusion Stokes est amplifiée à partir des fluctuations spontanées de densité dues à des effets thermiques. Une autre configuration, appelée amplificateur, consiste à appliquer un deuxième faisceau à la longueur d'onde Stokes en contre-propagation avec le premier.

4.3.2 Approche expérimentale

4.3.2.i Principe du mélange à quatre ondes Brillouin

Le principe du mélange à quatre ondes Brillouin est représenté sur la figure 4.24 avec l'interaction de deux paires d'onde (E1,E4) et (E2,E3) dont la différence de fréquences est égale à la fréquence acoustique. En mélange à quatre ondes, les deux faisceaux en contre propagation E1 et E2 sont dit de pompe alors que le faisceau E3 est appelé sonde. Dans cette configuration, les faisceaux E2 et E3 interfèrent pour générer une onde acoustique par processus d'électrostriction. Le faisceau de pompe E1 est diffusé par l'onde acoustique pour produire l'onde E4.



Figure 4.24 Représentation schématique du mélange à quatre ondes Brillouin

4.3.2.ii Principe du mélange à quatre ondes Brillouin à deux longueurs d'onde

Dans la partie précédente, le mélange à quatre ondes Brillouin est réalisé avec deux paires de faisceaux décalés de la fréquence Stokes. L'idée du montage est de profiter de la haute réflectivité obtenue avec cette configuration pour effectuer de la spectroscopie Brillouin. En effet, le mélange à quatre ondes Brillouin permet d'obtenir un faisceau intense à la fréquence Stokes dû à la génération de l'onde acoustique. Cependant, les sources accordables en longueur d'onde étant proches de 1550 nm, le faisceau réfléchi E4 ne peut être utilisé pour réaliser de la spectroscopie Brillouin avec des cavités Fabry Pérot optimisées à 532 nm. Ainsi, deux faisceaux à 1550 nm décalés par la fréquence de l'onde acoustique seraient utilisés pour générer l'onde acoustique. Cette dernière, modifiant périodiquement l'indice optique, forme un réseau de Bragg. Un faisceau à 532 nm arrive avec l'angle d'incidence θ respectant les conditions de Bragg pour obtenir une haute réflectivité (figure 4.25). Ce signal peut ensuite être mesuré par le spectromètre Brillouin.



Figure 4.25 Représentation schématique du mélange à quatre ondes Brillouin à deux longueurs d'onde.

4.4 Conclusion & perspectives

Au cours de ce chapitre, j'ai montré l'intérêt que peuvent présenter des mesures Raman basses fréquences sur un objet unique en milieu liquide, tout particulièrement pour les objets biologiques. Cet objectif comporte cependant de nombreux verrous technologiques. Il a été montré que la diffusion inélastique de la lumière peut être réalisée sur des sphéroïdes de cellules cancéreuses pour sonder l'onde acoustique progressive. Ces travaux utilisant la spectroscopie Brillouin ont permis de caractériser les propriétés mécaniques du sphéroïde dans l'espace et dans le temps au cours d'un traitement médical. Cependant l'amortissement des modes propres de vibration des nano-objets en milieu liquide empêche de les observer par diffusion inélastique de la lumière. L'idée du montage optique est de stimuler ces modes de vibrations par électrostriction en créant un battement optique résonant en fréquence. Pour travailler sur un objet unique en milieu liquide, j'ai développé une nano-pince plasmonique. Les différents types de pièges ont été étudiés en fonction de l'état de polarisation et de la longueur d'onde du laser de piégeage. Le piégeage stable au cours du temps de diverses nanoparticules a été obtenu. La mesure de fluorescence d'une nanoparticule unique piégée, corrélée avec le signal de piégeage est une preuve de principe du fonctionnement du montage pour réaliser des mesures optiques sur objet unique en milieu liquide. Les battements optiques des deux lasers à 1550 nm ont pu être mesurés à l'oscilloscope rapide. Une preuve de principe du fonctionnement du mélange à quatre ondes Brillouin avec deux longueurs différentes est en cours de réalisation sur une cuve de solvant. D'autre part, la mesure des modes propres de vibration de la particule piégée est toujours en cours de développement, soit en utilisant la mesure des fluctuations du signal transmis basées sur le déplacement de l'objet, soit par spectroscopie Brillouin en rétrodiffusion.

Bibliographie

(1) Weiner, S.; Wagner, H. D. THE MATERIAL BONE: Structure-Mechanical Function Relations. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28* (1), 271–298. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.271.

(2) Bao, G.; Suresh, S. Cell and Molecular Mechanics of Biological Materials. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (11), 715–725. https://doi.org/10.1038/nmat1001.

(3) Mofrad, M. R.; Kamm, R. D. *Cytoskeletal Mechanics: Models and Measurements in Cell Mechanics*; Cambridge University Press, 2006.

(4) Ng, L.; Hung, H.-H.; Sprunt, A.; Chubinskaya, S.; Ortiz, C.; Grodzinsky, A. Nanomechanical Properties of Individual Chondrocytes and Their Developing Growth Factor-Stimulated Pericellular Matrix. *J. Biomech.* **2007**, *40* (5), 1011–1023. https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2006.04.004.

(5) Scarcelli, G.; Polacheck, W. J.; Nia, H. T.; Patel, K.; Grodzinsky, A. J.; Kamm, R. D.; Yun, S. H. Noncontact Three-Dimensional Mapping of Intracellular Hydromechanical Properties by Brillouin Microscopy. *Nat. Methods* **2015**, *12* (12), 1132–1134. https://doi.org/10.1038/nmeth.3616.

(6) Elsayad, K.; Werner, S.; Gallemi, M.; Kong, J.; Sanchez Guajardo, E. R.; Zhang, L.; Jaillais, Y.; Greb, T.; Belkhadir, Y. Mapping the Subcellular Mechanical Properties of Live Cells in Tissues with Fluorescence Emission-Brillouin Imaging. *Sci. Signal.* **2016**, *9* (435), rs5–rs5. https://doi.org/10.1126/scisignal.aaf6326.

(7) Scarponi, F.; Mattana, S.; Corezzi, S.; Caponi, S.; Comez, L.; Sassi, P.; Morresi, A.; Paolantoni, M.; Urbanelli, L.; Emiliani, C.; et al. High-Performance Versatile Setup for Simultaneous Brillouin-Raman Microspectroscopy. *Phys. Rev. X* **2017**, 7 (3), 031015. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.031015.

(8) Nikolić, M.; Scarcelli, G. Long-Term Brillouin Imaging of Live Cells with Reduced Absorption-Mediated Damage at 660nm Wavelength. *Biomed. Opt. Express* **2019**, *10* (4), 1567. https://doi.org/10.1364/BOE.10.001567.

(9) Mercatelli, R.; Mattana, S.; Capozzoli, L.; Ratto, F.; Rossi, F.; Pini, R.; Fioretto, D.; Pavone, F. S.; Caponi, S.; Cicchi, R. Morpho-Mechanics of Human Collagen Superstructures Revealed by All-Optical Correlative Micro-Spectroscopies. *Commun. Biol.* **2019**, *2* (1), 117. https://doi.org/10.1038/s42003-019-0357-y.

(10) Margueritat, J.; Virgone-Carlotta, A.; Monnier, S.; Delanoë-Ayari, H.; Mertani, H. C.; Berthelot, A.; Martinet, Q.; Dagany, X.; Rivière, C.; Rieu, J.-P.; et al. High-Frequency Mechanical Properties of Tumors Measured by Brillouin Light Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (1), 018101. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.018101.

(11) Wu, P.-J.; Kabakova, I. V.; Ruberti, J. W.; Sherwood, J. M.; Dunlop, I. E.; Paterson, C.; Török, P.; Overby, D. R. Water Content, Not Stiffness, Dominates Brillouin Spectroscopy Measurements in Hydrated Materials. *Nat. Methods* **2018**, *15* (8), 561–562. https://doi.org/10.1038/s41592-018-0076-1.

(12) Scarcelli, G.; Yun, S. H. Reply to 'Water Content, Not Stiffness, Dominates Brillouin Spectroscopy Measurements in Hydrated Materials.' *Nat. Methods* **2018**, *15* (8), 562–563. https://doi.org/10.1038/s41592-018-0075-2.

(13) Betzig, E.; Patterson, G. H.; Sougrat, R.; Lindwasser, O. W.; Olenych, S.; Bonifacino, J. S.; Davidson, M. W.; Lippincott-Schwartz, J.; Hess, H. F. Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. *Science* **2006**, *313* (5793), 1642–1645. https://doi.org/10.1126/science.1127344.

(14) Mattana, S.; Mattarelli, M.; Urbanelli, L.; Sagini, K.; Emiliani, C.; Serra, M. D.; Fioretto, D.; Caponi, S. Non-Contact Mechanical and Chemical Analysis of Single Living Cells by Microspectroscopic Techniques. *Light Sci. Appl.* **2018**, 7 (2), 17139. https://doi.org/10.1038/lsa.2017.139.

(15) Butcher, D. T.; Alliston, T.; Weaver, V. M. A Tense Situation: Forcing Tumour Progression. *Nat. Rev. Cancer* **2009**, *9* (2), 108–122. https://doi.org/10.1038/nrc2544.

(16) Shirasaki, M. Virtually Imaged Phased Array. Fujitsu Sci. Tech. J. 1999.

(17) LightMachinery Inc., O. O. C., 80 Colonnade Road North. Introduction to the Operating Principles of the HyperFinespectrometer.

(18) Scarcelli, G.; Yun, S. H. Multistage VIPA Etalons for High-Extinction Parallel Brillouin Spectroscopy. *Opt. Express* **2011**, *19* (11), 10913. https://doi.org/10.1364/OE.19.010913.

(19) Wäldchen, S.; Lehmann, J.; Klein, T.; van de Linde, S.; Sauer, M. Light-Induced Cell Damage in Live-Cell Super-Resolution Microscopy. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 15348. https://doi.org/10.1038/srep15348.

(20) Magidson, V.; Khodjakov, A. Circumventing Photodamage in Live-Cell Microscopy. In *Methods in Cell Biology*; 2013. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407761-4.00023-3.

(21) Mattana, S.; Caponi, S.; Tamagnini, F.; Fioretto, D.; Palombo, F. Viscoelasticity of Amyloid Plaques in Transgenic Mouse Brain Studied by Brillouin Microspectroscopy and Correlative Raman Analysis. *J. Innov. Opt. Health Sci.* **2017**. https://doi.org/10.1142/s1793545817420019.

(22) Munch, J. P.; Candau, S.; Duplessix, R.; Picot, C.; Herz, J.; Benoit, H. SPECTRUM OF LIGHT SCATTERED FROM VISCOELASTIC GELS. *J Polym Sci Part -2 Polym Phys* **1976**. https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140612.

(23) Alessandri, K.; Sarangi, B. R.; Gurchenkov, V. V.; Sinha, B.; Kiessling, T. R.; Fetler, L.; Rico, F.; Scheuring, S.; Lamaze, C.; Simon, A.; et al. Cellular Capsules as a Tool for Multicellular Spheroid Production and for Investigating the Mechanics of Tumor Progression in Vitro. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**. https://doi.org/10.1073/pnas.1309482110.

(24) Winters, B. S.; Shepard, S. R.; Foty, R. A. Biophysical Measurement of Brain Tumor Cohesion. *Int. J. Cancer* **2005**. https://doi.org/10.1002/ijc.20722.

(25) Krüger, J. K.; Embs, J.; Brierley, J.; Jiménez, R. A New Brillouin Scattering Technique for the Investigation of Acoustic and Opto-Acoustic Properties: Application to Polymers. *J. Phys. Appl. Phys.* **1998**, *31* (15), 1913–1917. https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/15/021.

(26) De Gennes, P. G.; Papoular, M. Polarisation, Matière et Rayonnement. *Press. Univ. Fr. Paris* **1969**, 243–258.

(27) Witz, J.; Brown, F. Structural Dynamics, an Intrinsic Property of Viral Capsids. *Archives of Virology*. 2001. https://doi.org/10.1007/s007050170001.

(28) Sirotkin, S. Low Frequency Modes from Small Nanoparticles (Metal Nanocrystals) to Large Nanospheres (Viruses): An Inelastic Light Scattering Study, 2010.

(29) Stephanidis, B.; Adichtchev, S.; Gouet, P.; McPherson, A.; Mermet, A. Elastic Properties of Viruses. *Biophys. J.* **2007**, *93* (4), 1354–1359. https://doi.org/10.1529/biophysj.107.109033.

(30) Girard, A.; Gehan, H.; Mermet, A.; Bonnet, C.; Lermé, J.; Berthelot, A.; Cottancin, E.; Crut, A.; Margueritat, J. Acoustic Mode Hybridization in a Single Dimer of Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2018**, *18* (6), 3800–3806. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01072.

(31) Girard, A.; Gehan, H.; Crut, A.; Mermet, A.; Saviot, L.; Margueritat, J. Mechanical Coupling in Gold Nanoparticles Supermolecules Revealed by Plasmon-Enhanced Ultralow Frequency Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2016**, *16* (6), 3843–3849. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01314.

(32) Tsen, K. T.; Dykeman, E. C.; Sankey, O. F.; Lin, N. T.; Tsen, S. W. D.; Kiang, J. G. Observation of the Low Frequency Vibrational Modes of Bacteriophage M13 in Water by Raman Spectroscopy. *Virol. J.* **2006**. https://doi.org/10.1186/1743-422X-3-79.

(33) Sirotkin, S.; Mermet, a; Bergoin, M.; Ward, V.; Etten, J. L. Van. Viruses as Nanoparticles : Structure versus Collective Dynamics. **2014**, *022718*, 1–7. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.022718.

(34) Still, T.; Mattarelli, M.; Kiefer, D.; Fytas, G.; Montagna, M. Eigenvibrations of Submicrometer Colloidal Spheres. J. Phys. Chem. Lett. **2010**, 1 (16), 2440–2444. https://doi.org/10.1021/jz100774b.

(35) Montagna, M. Brillouin and Raman Scattering from the Acoustic Vibrations of Spherical Particles with a Size Comparable to the Wavelength of the Light. *Phys. Rev. B* - *Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045418.

(36) Pelton, M.; Chakraborty, D.; Malachosky, E.; Guyot-Sionnest, P.; Sader, J. E. Viscoelastic Flows in Simple Liquids Generated by Vibrating Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **2013**. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.244502.

(37) Chakraborty, D.; Hartland, G. V.; Pelton, M.; Sader, J. E. When Can the Elastic Properties of Simple Liquids Be Probed Using High-Frequency Nanoparticle Vibrations? J. *Phys. Chem. C* **2018**. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09951.

(38) Ruijgrok, P. V; Zijlstra, P.; Tchebotareva, A. L.; Orrit, M. Damping of Acoustic Vibrations of Single Gold Nanoparticles Optically Trapped in Water. *Nano Lett.* **2012**, *12* (2), 1063–1069. https://doi.org/10.1021/nl204311q.

(39) Yu, K.; Zijlstra, P.; Sader, J. E.; Xu, Q. H.; Orrit, M. Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments. *Nano Lett.* **2013**. https://doi.org/10.1021/nl400876w.

(40) Saviot, L.; Netting, C. H.; Murray, D. B. Damping by Bulk and Shear Viscosity of Confined Acoustic Phonons for Nanostructures in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111* (25), 7457–7461. https://doi.org/10.1021/jp071765x.

(41) Murray, D. B.; Saviot, L. Phonons in an Inhomogeneous Continuum: Vibrations of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (9), 094305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094305.

(42) Saviot, L.; Murray, D. B. Long Lived Acoustic Vibrational Modes of an Embedded Nanoparticle. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (5), 055506. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.055506.

(43) P., Z.; A.L., T.; J.W., C.; M., G.; M., O. Acoustic Oscillations and Elastic Moduli of Single Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2008**. https://doi.org/10.1021/nl802480q.

(44) Staleva, H.; Hartland, G. V. Vibrational Dynamics of Silver Nanocubes and Nanowires Studied by Single-Particle Transient Absorption Spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2008**. https://doi.org/10.1002/adfm.200800605.

(45) Girard, A.; Lermé, J.; Gehan, H.; Mermet, A.; Bonnet, C.; Cottancin, E.; Crut, A.; Margueritat, J. Inelastic Light Scattering by Multiple Vibrational Modes in Individual Gold Nanodimers. *J. Phys. Chem. C* **2019**. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03090.

(46) Li, Y.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Wang, Z. K.; Kuok, M. H.; Vekris, E.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; Ozin, G. A. Micro-Brillouin Scattering from a Single Isolated Nanosphere. *Appl. Phys. Lett.* **2006**. https://doi.org/10.1063/1.2164924.

(47) Li, Y.; Lim, H. S.; Wang, Z. K.; Ng, S. C.; Kuok, M. H. Micro-Brillouin Study of the Eigenvibrations of Single Isolated Polymer Nanospheres. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**. https://doi.org/10.1166/jnn.2008.330.

(48) Wheaton, S.; Gelfand, R. M.; Gordon, R. Probing the Raman-Active Acoustic Vibrations of Nanoparticles with Extraordinary Spectral Resolution. *Nat. Photonics* **2015**, *9* (1), 68–72. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.283.

(49) Kepler, J. 1619. De Cometis Libelli Tres; Augustae Vindelicorum: A. Apergerum.

(50) Euler, L. Recherches Physiques Sur La Nature Des Moindres Parties de La Matiere. *Opusc. Varii Argum.* **1746**.

(51) Nichols, E. F.; Hull, G. F. The Pressure Due to Radiation. (Second Paper.). *Phys. Rev. Ser. I* **1903**. https://doi.org/10.1103/PhysRevSeriesI.17.91.

(52) GAUGIRAN, S. Microparticles and Cells Manipulation on Optical Waveguides, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005.

(53) Ashkin, A. Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1970**. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.156.

(54)Ashkin, A.; Dziedzic, J. M.; Chu, S. Observation of a Single-Beam Gradient ForceOpticalTrapforDielectricParticles.Opt.Lett.1986.http://dx.doi.org/10.1364/OL.11.000288.

(55) Pollard, M. R.; Botchway, S. W.; Chichkov, B.; Freeman, E.; Halsall, R. N. J.; Jenkins, D. W. K.; Loader, I.; Ovsianikov, A.; Parker, A. W.; Stevens, R.; et al. Optically Trapped Probes with Nanometer-Scale Tips for Femto-Newton Force Measurement. *New J. Phys.* **2010**. https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/11/113056.

(56) Pauzauskie, P. J.; Radenovic, A.; Trepagnier, E.; Shroff, H.; Yang, P.; Liphardt, J. Optical Trapping and Integration of Semiconductor Nanowire Assemblies in Water. *Nat. Mater.* **2006**. https://doi.org/10.1038/nmat1563.

(57) Reece, P. J.; Paiman, S.; Abdul-Nabi, O.; Gao, Q.; Gal, M.; Tan, H. H.; Jagadish, C. Combined Optical Trapping and Microphotoluminescence of Single InP Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2009**. https://doi.org/10.1063/1.3225148.

(58) Petrov, D. V. Raman Spectroscopy of Optically Trapped Particles. J. Opt. Pure Appl. Opt. 2007. https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/8/S06.

(59) Svoboda, K.; Block, S. M. Optical Trapping of Metallic Rayleigh Particles. *Opt. Lett.* **1994**.

(60) Tanaka, Y.; Kaneda, S.; Sasaki, K. Nanostructured Potential of Optical Trapping Using a Plasmonic Nanoblock Pair. *Nano Lett.* **2013**, *13* (5), 2146–2150. https://doi.org/10.1021/nl4005892.

(61) Quidant, R. Plasmonic Tweezers—The Strength of Surface Plasmons. *MRS Bull.* **2012**, *37* (08), 739–744. https://doi.org/10.1557/mrs.2012.172.

(62) Hajizadeh, F.; S.Reihani, S. N. Optimized Optical Trapping of Gold Nanoparticles. *Opt. Express* **2010**. https://doi.org/10.1364/oe.18.000551.

(63) Tsuboi, Y.; Shoji, T.; Kitamura, N.; Takase, M.; Murakoshi, K.; Mizumoto, Y.; Ishihara, H. Optical Trapping of Quantum Dots Based on Gap-Mode-Excitation of Localized Surface Plasmon. J. Phys. Chem. Lett. **2010**, *l* (15), 2327–2333. https://doi.org/10.1021/jz100659x.

(64) Grigorenko, a. N.; Roberts, N. W.; Dickinson, M. R.; Zhang, Y. Nanometric Optical Tweezers Based on Nanostructured Substrates. *Nat. Photonics* **2008**, *2* (6), 365–370. https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.78.

(65) Kotnala, A.; Gordon, R. Quantification of High-Efficiency Trapping of Nanoparticles in a Double Nanohole Optical Tweezer. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 853–856. https://doi.org/10.1021/nl404233z.

(66) Lu, Y.; Du, G.; Chen, F.; Yang, Q.; Bian, H.; Yong, J.; Hou, X. Tunable Potential Well for Plasmonic Trapping of Metallic Particles by Bowtie Nano-Apertures. **2016**, No. September, 1–8. https://doi.org/10.1038/srep32675.

(67) Wang, K.; Schonbrun, E.; Steinvurzel, P.; Crozier, K. B. Trapping and Rotating Nanoparticles Using a Plasmonic Nano-Tweezer with an Integrated Heat Sink. *Nat. Commun.* **2011**. https://doi.org/10.1038/ncomms1480.

(68) Bethe, H. A. Theory of Diffraction by Small Holes. *Phys. Rev.* **1944**. https://doi.org/10.1103/PhysRev.66.163.

(69) Degiron, A.; Lezec, H. J.; Yamamoto, N.; Ebbesen, T. W. Optical Transmission Properties of a Single Subwavelength Aperture in a Real Metal. *Opt. Commun.* **2004**. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.05.058.

(70) Genet, C.; Ebbesen, T. W. Light in Tiny Holes. *Nature* 2007. https://doi.org/10.1038/nature05350.

(71) Huang, Y.; Kim, D. H. Dark-Field Microscopy Studies of Polarization-Dependent Plasmonic Resonance of Single Gold Nanorods: Rainbow Nanoparticles. *Nanoscale* **2011**. https://doi.org/10.1039/c1nr10336a.

(72) Juan, M. L.; Gordon, R.; Pang, Y.; Eftekhari, F.; Quidant, R. Self-Induced Back-Action Optical Trapping of Dielectric Nanoparticles. *Nat. Phys.* **2009**, *5* (12), 915–919. https://doi.org/10.1038/nphys1422.

(73) Hartschuh, R. D.; Wargacki, S. P.; Xiong, H.; Neiswinger, J.; Kisliuk, A.; Sihn, S.; Ward, V.; Vaia, R. A.; Sokolov, A. P. How Rigid Are Viruses. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* **2008**. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.021907.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de comprendre l'interaction des modes de vibration des nano-objets avec leur environnement. Divers systèmes, allant de la nanoparticule cœur-coquille (Ag@SiO2) aux agrégats d'or en passant par les nano-plaquettes de semi-conducteurs, ont été étudiés théoriquement et expérimentalement. Les résultats obtenus ont permis de montrer que l'interaction des vibrations avec l'environnement peut se faire de différentes manières, telles que le couplage mécanique des modes de vibration du cœur et de la coquille dans des nanoparticules hybrides Ag@SiO2, ou l'effet de masse inertielle dû à la présence de ligands en surface de petits nano-objets. Afin de réaliser ce type d'étude de façon dynamique, un montage optique a été développé au cours de ma thèse en vue de mesurer l'effet d'un environnement liquide sur les modes de vibration d'une nanoparticule unique.

Lorsque l'objet que l'on examine n'est plus isolé, il apparaît que la notion d'impédance acoustique devient une notion essentielle, puisqu'elle gouverne la transmission de l'onde acoustique à l'interface avec le milieu extérieur. Dans une première approche, cet effet a été simulé avec le modèle cœur coquille. Néanmoins, j'ai montré que ce modèle demande quelques attentions particulières afin d'interpréter les résultats qui en découlent. En effet, la nature des différents modes obtenus par ce modèle doit avant tout être identifiée, puisque ces modes peuvent correspondre aussi bien à des modes de cœur qu'à des modes de coquille. Ainsi, dans le cas de particules hybrides avec fort désaccord d'impédance acoustique, la dépendance en fréquence de ces modes peut être facilement interprétée si l'on considère un cœur ou une coquille isolée permettant d'identifier la nature du mode. Mais, pour certaines nanoparticules avec des dimensions de cœur et de coquille bien définies, c'est-à-dire lorsque les modes de cœur et de coquille sont résonants, la dépendance en fréquence ne peut plus être interprétée simplement. Dans ce cas, il existe un couplage mécanique fort entre le cœur et la coquille. Cela induit une hybridation des modes de vibration observés qui se traduit par un saut fréquentiel. Ces objets hybrides ont été beaucoup étudiés par spectroscopie résolue en temps qui est une technique qui n'est sensible qu'au mode de respiration du cœur métallique. Ainsi, il serait intéressant d'étudier le même type d'objet par diffusion inélastique de la lumière. De telles mesures permettraient de mesurer à la fois les modes de vibrations (de respiration ou quadrupolaire) du cœur métallique et de la coquille de silice, ce qui donnerait des informations pertinentes sur la qualité du contact mécanique. En particulier, la différence de fréquence du mode de vibration d'une coquille selon si sa surface interne est rigide ou libre est importante et ce quelle que soit la taille considérée.

Il a par ailleurs été montré que le modèle cœur coquille précédent n'est plus adapté pour interpréter les déviations par rapport au modèle de Lamb lorsque l'on considère de petites particules recouvertes d'une « coquille » de ligands. En effet, la couche de ligands ne peut pas être considérée comme un matériau élastique formant une coquille mais elle modifie bien la contrainte à la surface de l'objet en agissant comme une masse inertielle. Cette approche a d'abord été développée dans le cas des nano-plaquettes mais elle peut être étendue au cas des objets sphériques. Les mesures que j'ai réalisées par spectroscopie Raman basses fréquences sur les nano-plaquettes de CdSe ont montré que la fréquence du mode de respiration est sensible à la masse molaire des ligands. Les nano-plaquettes peuvent donc être utilisées comme des nano balances pour peser des molécules attachées à leurs surfaces. Par ailleurs, nous avons remarqué de façon intéressante que les atomes de soufre appartenant aux ligands thiolés doivent être

considérés comme faisant partie intégrante de la plaquette. L'épaisseur de la nano-plaquette est alors augmentée d'une monocouche, ce qui se traduit par des modifications des propriétés électroniques (décalage de l'exciton) et mécaniques (décalage de la fréquence de vibration de la plaquette). Cet effet ne suffit pourtant pas à expliquer les déviations du modèle lorsque la plaquette est très fine. Pour les plaquettes de 3 monocouches d'épaisseur, une déviation des fréquences expérimentales est observée par rapport au modèle de masse inertielle. Ces déviations proviennent de modifications morphologiques (enroulement de la plaquette) et structurales (modification du paramètre de maille) qui transforment les propriétés mécaniques de la plaquette. Ces changements sont cependant difficilement quantifiables avec les mesures actuelles, et d'autres analyses sont actuellement en cours.

La vibration du mode de respiration de l'épaisseur d'une plaquette implique une localisation sur seulement quelques distances atomiques. La validité d'un modèle considérant l'approche des milieux continus et le confinement d'une onde acoustique peut donc se poser. Dans ce manuscrit, j'ai montré que les fréquences de phonon optique obtenues par des calculs ab initio sont comparables à celles obtenues avec l'approche acoustique du modèle de Lamb. Dans ce contexte, quelles sont donc les limites du modèle de Lamb ? Pour cela, nous avons sondé ces limites en étudiant les propriétés vibrationnelles d'agrégats d'or (Au₆(dppp)₄, Au₉(PPh₃)₈, Au₂₅(Sg)₁₈ et $Au_{25}(p-MBA)_{18}$) par spectroscopie Raman basses fréquences. Il a été dévoilé que les modes de vibration collective des agrégats peuvent être à la fois interprétés par des calculs de dynamique moléculaire et par le modèle de Lamb des milieux continus à condition de considérer l'effet de masse inertielle des ligands. Le modèle élastique semble cependant présenter certaines limites pour interpréter les modes de vibration des agrégats. A basse température, la sous structuration observée dans le cas des agrégats $Au_{25}(p-MBA)_{18}$ ne peut être expliquée simplement par le modèle de Lamb. Ces modes peuvent provenir de l'anisotropie des propriétés mécaniques des agrégats mais qui est difficilement estimable. Il serait intéressant de mesurer ces modes de vibration à très basse température (4 K) pour améliorer le facteur de qualité. Un tel spectre pourrait présenter plusieurs modes discrets, qu'il serait pertinent de comparer avec les modes de vibration obtenus par dynamique moléculaire.

Enfin, l'étude Bio-Brillouin sur les sphéroïdes de cellules cancéreuses, a montré l'intérêt de la diffusion inélastique pour caractériser, en condition du vivant, les propriétés mécaniques d'objets biologiques. Il a ainsi été possible de suivre dynamiquement l'action d'un traitement médical sur les propriétés mécaniques du sphéroïde. Cependant la spectroscopie de diffusion inélastique de la lumière pourrait s'avérer très utile pour des objets biologiques beaucoup plus petits, comme les protéines ou les virus. En effet, ces derniers présentent des modes de vibration similaires à ceux mesurés pour les nanoparticules. Ces vibrations peuvent intervenir dans les modifications de conformation et peuvent donc jouer le rôle de sonde de l'activité biologique. Un montage optique basé sur le principe de la mesure Raman Acoustique Extraordinaire (EAR) a été développé durant ma thèse. Il comporte une première partie fonctionnelle de piégeage optique à 1064 nm de nanoparticule avec une nano-pince plasmonique. La mesure optique de fluorescence sur l'objet unique piégé est une preuve de principe de fonctionnement de la détection dans la gamme du visible. La mesure sur nanoparticule piégée pourra se faire soit par mesure Brillouin, soit par mesure des fluctuations du signal transmis comme proposé dans le montage EAR. Les mesures Brillouin à 532 nm n'ont pour le moment pas permis de détecter de mode propre de vibration de la nanoparticule piégée et d'autres tentatives en utilisant d'autres longueurs d'onde doivent être réalisées prochainement. La stimulation de ces modes de vibrations par électrostriction est en cours de développement. Les battements optiques de deux lasers accordables sont obtenus et le

montage du mélange à quatre ondes Brillouin avec deux longueurs d'onde différentes est en cours d'essai. Le système de nano-pince développé présente un grand intérêt pour étudier les modes de vibrations d'objets biologiques de façon dynamique en fonction de divers stimuli externes (température, pH, molécules...). Il pourrait aussi permettre d'étudier sur un même objet l'évolution du facteur de qualité du mode vibration en fonction de la viscosité du milieu environnant. Enfin, il peut être aussi imaginé de suivre dynamiquement la modification de la fréquence de vibration induite par un changement de ligands sur la particule piégée.