



HAL
open science

Études théorique et expérimentale de la formation des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide. Modélisations des propriétés optiques et thermiques de l'interaction Laser-Nanoparticules.

Yehia Mansour

► **To cite this version:**

Yehia Mansour. Études théorique et expérimentale de la formation des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide. Modélisations des propriétés optiques et thermiques de l'interaction Laser-Nanoparticules.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0283 . tel-03266221

HAL Id: tel-03266221

<https://theses.hal.science/tel-03266221v1>

Submitted on 21 Jun 2021

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.

École doctorale n° 606: C2MP

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité doctorale "Physique de la matière condensée"

présentée par

MANSOUR Yehia

Soutenue le

le 16 Décembre 2020

Études théorique et expérimentale de la formation des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide. Modélisations des propriétés optiques et thermiques de l'interaction Laser-Nanoparticules.

Jury

Mme C. BONAFOS	DR, CEMES-CNRS, Université de Toulouse	Rapporteuse
M. M. VOUÉ	PR, Département de Physique, Université de Mons	Rapporteur
M. G. FERBLANTIER	MCF, ICUBE-CNRS, Université de Strasbourg	Examinateur
Mme S. FLEUTOT	MCF, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine	Examinatrice
Mme V. PONSINET	DR, CRPP-CNRS, Université de Bordeaux	Examinatrice
M. Y. BATTIE,	PR, LCP-A2MC, Université de Lorraine	Co-Directeur
M. N. CHAOUI	PR, LCP-A2MC, Université de Lorraine	Directeur
M. A. En NACIRI	PR, LCP-A2MC, Université de Lorraine	Co-Directeur

Laboratoire de Chimie-Physique: Approche Multi-Échelle des Milieux Complexes
Unité de Recherche EA 4632, 57078 Metz, France

Remerciement

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelles des milieux Complexes de l'Université de Lorraine, sous la direction de Nouari Chaoui, Yann Battie et Aotmane En naciri. J'exprime ici ma plus grande gratitude à mes responsables de thèse pour leur disponibilité et je les remercie sincèrement de la confiance qu'ils m'ont accordée. Je veux aussi les remercier pour l'autonomie qu'ils m'ont accordée, et les précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Michel VOUE pour avoir bien voulu accepter d'examiner mon travail et de présider le jury de soutenance. Que Madame Caroline BONAFOS de l'Université de Toulouse, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail. Je souhaite également exprimer mes vifs remerciements à Madame Virginie PONSINET de l'Université de Bordeaux, à Madame Solenne FLEUTOT de l'Université de Lorraine et à Monsieur Gerald FERBLANTIER pour avoir bien voulu examiner mon travail de thèse.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Introduction générale.....	5
Références	8
Chapitre I : Elaboration des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieu liquide - Etat de l'art.....	9
1. Ablation laser en milieu liquide	10
1.1. L'ablation laser en milieu liquide.....	11
1.1.1. Principe de base	11
1.1.2. Interaction laser-cible	12
1.1.3. Transitions de phase et mécanismes d'ablation laser	14
1.1.4. Dynamique d'expansion de la plume plasma en milieu liquide.....	15
1.1.5. Formation de la bulle de cavitation	16
1.1.6. Interaction laser-NPs durant l'ALML	21
1.2. Effets des paramètres sur les NPs produites par ALML	23
1.2.1. Influence des paramètres propres au laser	23
1.2.2. Influence de la nature du liquide et de la cible	34
1.2.3. Influence de la configuration cible-cellule	36
2. Interaction laser-NPs	39
2.1. Transformation de forme.....	39
2.2. Réduction de la taille	42
2.3. Utilisation d'agents stabilisants.....	45
Conclusion.....	47
Références	49
Chapitre II : Méthodes numériques de modélisation des propriétés optiques et thermiques des NPs métalliques.....	60
Introduction	61
1. Propriétés optiques des NPs d'or.....	62
1.1. Fonction diélectrique de l'or massif.....	62
1.2. Fonction diélectrique des NPs d'or	64
1.3. Modélisation des propriétés plasmoniques des NPs d'or sphériques	64
1.3.1. Propriétés optiques d'une NP sphérique : la théorie de Mie.....	64
1.3.2. Propriétés optiques d'un ensemble de NPs sphériques.....	67
1.4. Propriétés optiques de NPs de forme complexe.....	70

1.4.1.	La BEM: Boundary Element Method	71
1.4.2.	Propriétés optiques d'un ensemble de NPs ellipsoïdales distribuées en forme	76
1.4.2.1.	Simulations.....	79
2.	Modélisation des effets thermiques issus de l'interaction laser-NPs	83
2.1.	Modélisation des mécanismes de fragmentation/remodelage en régime nanoseconde	83
2.1.1.	Modèle thermique de Takami modifié (MTM)	86
2.1.2.	Diagramme de phase	94
2.1.3.	Exemple d'utilisation du diagramme de phase.....	98
	Conclusion.....	100
	Références	102
	Chapitre III : Elaboration de NPs d'Or primaires par ablation laser en milieu liquide	106
	Introduction	107
1.	Optimisation d'un dispositif basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique mis en rotation à haute vitesse	107
1.1.	Dispositif d'ablation laser en milieu liquide.....	107
1.2.	Mode opératoire.....	111
1.2.1.	Préparation de la cible avant les séries de manipulations	111
1.2.2.	Préparation de la cuve avant les séries de manipulations	111
1.2.3.	Détermination des conditions expérimentales d'élaboration	112
1.3.	Optimisation du dispositif d'ablation laser en milieu liquide.....	113
1.3.1.	Amélioration du processus de transfert de masse	114
1.3.2.	Ouverture de la lentille de focalisation.....	115
1.3.3.	Suivi in situ de l'extinction des suspensions colloïdales produites en fonction du temps d'ablation	117
2.	Etude de l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur les caractéristiques des suspensions colloïdales et la productivité.	118
2.1.	Analyses des propriétés optiques des NPs synthétisées à différentes vitesses de rotation	119
2.2.	Suivi de l'évolution de la fraction volumique en fonction de la durée d'ablation et la vitesse de rotation de la cible.	120
2.3.	Effet de la texturation de la cible sur les évolutions temporelles de la fraction volumique de la masse ablatée par impulsion laser.....	124

2.4. Influence de la vitesse de rotation sur la distribution en taille et en forme des NPs d’Au.....	128
3. Effet de la hauteur du sillon d’ablation sur la répétabilité des caractéristiques des suspension colloïdales – influence de l’écoulement du fluide autour de la cible.	131
4. Simulations de dynamiques des fluides.....	134
Conclusion.....	136
Références	138
Chapitre IV : Fragmentation des NPs d’or par un faisceau laser en régime nanoseconde	139
Introduction	140
1 Dispositif de fragmentation et de spectroscopie d’extinction in-situ.....	141
2. Détermination de la distribution de taille de NPs sphériques pas spectroscopie d’extinction	142
2.1 Procédure de modélisation des spectres d’extinction	142
2.2. Validation de la technique de caractérisation de la taille des NPs sphériques .	143
2.3 Application : évolution de la distribution de taille de NPs sphériques sous irradiation laser	149
3.1 Etude de l’évolution de la distribution de forme de NPs d’or sous faisceau laser : positionnement de la problématique.....	151
3.2. Détermination de la distribution de forme des NPs par spectroscopie d’extinction.....	153
3.2.1. Analyse des spectres par le modèle SDEMT	153
3.2.2. Détermination du nombre de modes d’une distribution de forme par une technique neuronale.....	156
3.2.3. Suivi de la variation de forme des NPs par le modèle SDEMT.	163
3.3 Etudes des Mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs sous faisceau laser	165
3.3.1 Influence de la distribution initiale des NPs	165
3.3.2 Impact de la fluence du laser	172
3.3.3 Utilisation du modèle MTM pour le contrôle des distributions de forme post-synthèse	176
3.3.4 Utilisation du modèle MTM pour prédire la distribution de forme	178
3.3.5. La cinétique de fragmentation/remodelage	181
Conclusion.....	183
Références	186
Conclusion générale	189

Introduction générale

Ces dix dernières années ont vu une expansion rapide des nanosciences et des nanotechnologies en réponse aux applications de plus en plus nombreuses dans des domaines variés de l'industrie. Ceci a grandement stimulé la demande de nanoparticules (NPs) de compositions, de tailles et de formes diverses adaptées aux applications envisagées.

L'attention des chercheurs est focalisée en particulier sur les NPs métalliques qui présentent des propriétés optiques remarquables liées au phénomène de résonance de plasmon. Ce phénomène, induit par l'oscillation collective des électrons de conduction du métal, se traduit par l'émergence d'une ou plusieurs bandes d'absorption, appelées bandes de résonance plasmon. Leurs caractéristiques peuvent être principalement modulées par la taille, la forme, et la nature des NPs ainsi que par l'indice de réfraction du milieu hôte. Les NPs d'or fournissent un exemple illustratif de ces propriétés qui ont suscitées de nombreuses applications dans le domaine des capteurs chimiques¹ ou la biomédecine^{2,3}. Lorsqu'elles sont réduites à des tailles inférieures à 5 nm, les NPs d'or présentent également des propriétés physiques inattendues telles que des propriétés catalytiques⁴ et de manière plus surprenante encore, des propriétés magnétiques⁵.

L'utilisation des NPs dans ces domaines nécessite une maîtrise des techniques de synthèse existantes et la nécessité d'en développer de nouvelles par voie physique et/ou chimique. Les méthodes conventionnelles de synthèse par voie chimique de suspensions colloïdales mettent en jeu des précurseurs, des surfactants et des agents de réduction qui souvent contaminent les suspensions colloïdales et rendent les NPs moins propices à la fonctionnalisation, à l'adsorption et leur confèrent une réactivité de surface limitée. De plus, ces techniques nécessitent (i) des précurseurs spécifiques souvent coûteux et (ii) la mise au point de protocoles, souvent complexes, adaptés à la nature et aux caractéristiques recherchées des NPs.

C'est en réponse à ces problématiques que l'ablation laser en milieu liquide (ALML)⁶ suscite ces dix dernières années un intérêt grandissant de par sa capacité à générer des NPs « propres » aux propriétés de surfaces uniques. Basée sur l'irradiation laser d'une cible en milieu liquide, cette technique est relativement simple à mettre en œuvre, rapidement

adaptable à tout type de matériaux et est conforme aux 12 principes de la chimie verte. Elle possède cependant un certain nombre d'inconvénients parmi lesquels il convient de relever (i) le faible rendement de production, (ii) la difficulté de générer des suspensions colloïdales de manière répétables/reproductibles, (iii) le manque de contrôle de la distribution en taille des NPs produites et en particulier la difficulté de produire des NPs de petites tailles (< 5 nm) sans avoir recours à l'utilisation de surfactants ou sels minéraux.

L'objectif de ce travail de thèse est (i) d'élaborer de manière répétable des NPs d'or dépourvues de ligands de surface de taille inférieure à 5 nm et (ii) de développer une technique expérimentale de diagnostic optique in situ et des outils de modélisation des propriétés optiques permettant de suivre l'évolution temporelle des caractéristiques des suspensions colloïdales d'or tout au long du processus de synthèse.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre dresse un état-de-l'art de l'ablation laser en milieu liquide. Ce chapitre se focalise principalement sur les mécanismes de formation des NPs par ALML et l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des suspensions colloïdales produites. L'interaction laser NPs est également abordée d'un point de vue phénoménologique.

Dans sa première partie, le deuxième chapitre introduit les outils de modélisation des propriétés optiques des suspensions colloïdales d'Au tels que la théorie de Mie et le modèle « Shape Distributed Effective Medium Theory » (SDEMT) développé au cours de la thèse d'A. Resano Garcia⁷. Ce modèle généralise les théories des milieux effectifs en prenant en compte la distribution de forme des NPs. Il permet notamment d'extraire des spectres d'extinction, la fraction volumique des NPs et leur distribution en forme. La deuxième partie de ce chapitre s'attarde sur le développement d'un nouveau modèle thermique permettant de prédire les produits issus de l'interaction d'impulsions laser avec des NPs d'Au en suspension. Le modèle thermique de Takami⁸ est modifié de manière à prendre en compte la distribution de forme et de tailles des NPs et prédire leurs évolutions en fonction de la fluence et nombre d'impulsions laser.

Le troisième chapitre a pour objet l'élaboration répétable de NPs d'or de taille inférieure à 5 nm (particules primaires). Ce travail met l'accent sur l'étude de l'influence des paramètres

critiques de l'expérience sur (i) la productivité des NPs (ii) la taille et la largeur de leur distribution (iii) la répétabilité des propriétés des suspensions colloïdales obtenues. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du dispositif d'élaboration de NPs par ALML basé sur la mise en rotation rapide d'une cible cylindrique, son optimisation et son développement notamment par l'adjonction d'un dispositif de suivi in situ de la réponse optique de la colloïdale. Ce dispositif est dédié à l'étude fine de l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur l'évolution temporelle des caractéristiques des suspensions colloïdales d'or tout au long du processus d'ablation. Les résultats obtenus sont mis en lien avec des simulations de dynamique des fluides qui rendent compte de l'écoulement de la suspension autour de la cible en fonction de la vitesse de rotation.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'interaction laser –NPs qui peut être mise à profit en constituant une approche expérimentale alternative pour réduire la taille et modifier de la forme des NPs produites. Cette étude est menée par le suivi en temps réel de la réponse optique de suspensions colloïdales d'Au soumises à de multiples impulsions laser. Nous démontrons qu'une analyse fine des spectres à l'aide des modèles préalablement introduits dans le chapitre 2, permet d'extraire les distributions de taille et de forme des NPs. La caractérisation et la modélisation optiques sont alors exploitées pour suivre l'évolution de la morphologie des NPs soumises aux impulsions laser et élucider les mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs. Nous démontrons également que le modèle de Takami modifié permet de prédire les distributions de rapport d'aspect et de taille des NPs après exposition laser.

Références

1. X.-Y. Liu, F. Cheng, Y. Liu, W.-G. Li, Y. Chen, H. Pan and H.-J. Liu, Thermoresponsive gold nanoparticles with adjustable lower critical solution temperature as colorimetric sensors for temperature, pH and salt concentration, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 278–284.
2. E. Boisselier and D. Astruc, Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1759-1782.
3. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy and M. A. El-Sayed, The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2740–2779.
4. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 405-408.
5. Y. Yamamoto, T. Miura, T. Teranishi, M. Miyake, H. Hori, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura and K. Kobayashi, Direct evidence for ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 116801.
6. A. Resano-Garcia, S. Champmartin, Y. Battie, A. Koch, A. En Naciri, A. Ambari and N. Chaoui, Highly-repeatable generation of very small nanoparticles by pulsed-laser ablation in liquids of a high-speed rotating target, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 32868–32875.
7. A. Resano-Garcia, Elaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques - Caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2016.
8. A. Takami, H. Kurita and S. Koda, Laser-induced size reduction of noble metal particles, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1226–1232.

**Chapitre I : Elaboration des nanoparticules
métalliques par ablation laser en milieu liquide -
Etat de l'art**

1. Ablation laser en milieu liquide

De nombreux domaines tels que la biomédecine^{1,2}, la biodétection^{3,4} et la catalyse^{5,6}, sont demandeurs de nanoparticules (NPs) présentant des propriétés optiques innovantes et dépourvues de contaminations de surface. Dès lors, il est nécessaire de trouver des méthodes de synthèse capables de répondre aux attentes de ces applications. Deux voies de synthèse sont couramment utilisées pour élaborer des NPs de métalliques : la synthèse par voie chimique et la synthèse par voie physique. La synthèse par réduction chimique (MCR) est une des méthodes les plus utilisées pour élaborer des NPs par voie chimique. :

- La méthode de Turkevich-Frens, décrite par Turkevich en 1950⁷, puis revue par Frens en 1970^{8,9} permet de produire des NPs d'or relativement monodisperses avec un diamètre de l'ordre de 10 à 20 nm. La synthèse repose sur la réaction en solution de petites quantités de sel d'or en présence de citrate de sodium, celui-ci jouant à la fois le rôle d'agent réducteur et d'agent stabilisant.
- La méthode de Brust-schiffrin¹⁰⁻¹³ permet de synthétiser des NPs d'or dans des solvants organiques.

Un des principaux inconvénients de ces méthodes de synthèse est la contamination de la surface des NPs par des résidus chimiques (agents de réductions, stabilisants). De plus, ces derniers peuvent être toxiques limitant ainsi l'utilisation des NPs dans le domaine de la biomédecine. La technique physique d'ablation laser en milieu liquide (ALML) constitue une alternative intéressante et prometteuse à ces méthodes. Cette technique rend possible la synthèse de NPs « propres » de métaux, d'alliages et d'oxydes sans contaminants de surface. Cette technique possède cependant un certain nombre de limitations telles qu'un faible rendement de synthèse et un manque de contrôle de la distribution en taille et forme des NPs produites.

1.1. L'ablation laser en milieu liquide

1.1.1. Principe de base

L'ALML consiste à irradier une cible massive par un faisceau laser incident focalisée dont l'absorption par la cible, si la fluence laser est suffisante, mène à la formation d'une plume plasma confinée par le liquide environnant.

L'expansion rapide de la plume plasma est accompagnée d'une onde choc qui cède une partie de son énergie au liquide environnant et conduit à une augmentation de la température et la pression du plasma.

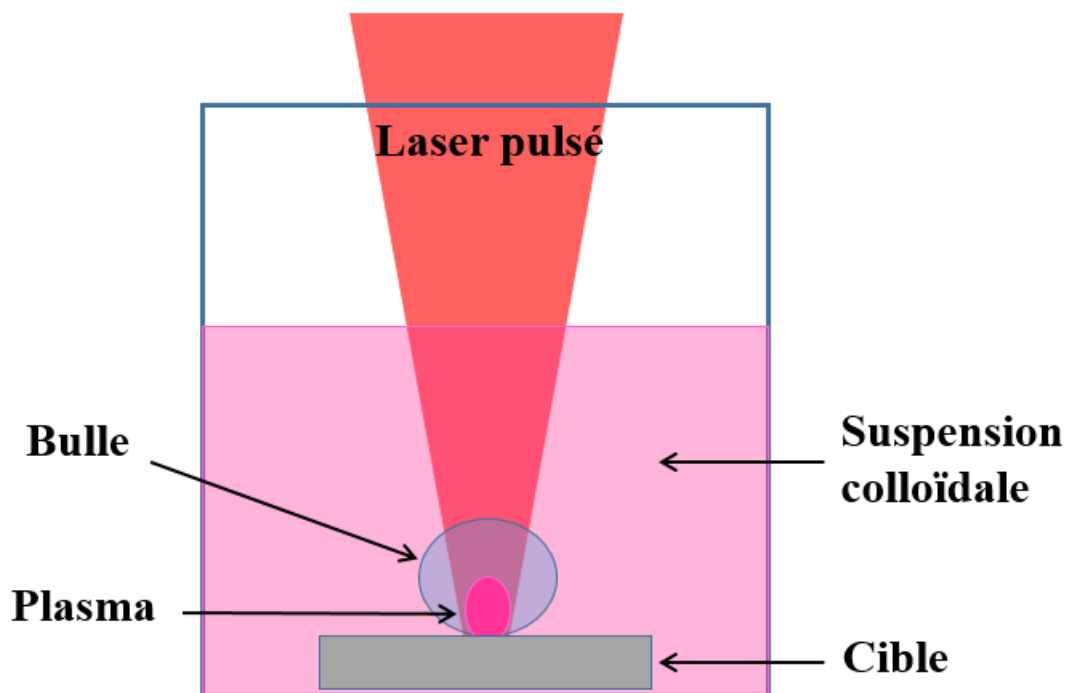


Fig. 1.1 : Schéma du principe de l'ablation laser en milieu liquide.

Au contact du liquide, le plasma se refroidit en cédant son énergie au liquide environnant qui se vaporise. C'est à cet instant que la nucléation et la condensation débutent. La perte

d'énergie des espèces ablatées mène à la vaporisation du liquide environnant et la formation d'une bulle de cavitation.

Dans ce qui suit, les mécanismes de la formation des NPs sont décrites plus en détails.

1.1.2. Interaction laser-cible

Durant l'exposition de la cible, une fraction du flux lumineux incident pénètre dans la matière au sein de laquelle il est absorbé et la partie complémentaire est réfléchi. Le flux pénétrant est atténué selon la loi de Beer-Lambert (1.1) qui s'écrit :

$$I(z, t) = I_0(t)(1 - R)e^{(-\alpha z)}. \quad (1.1)$$

$I(z, t)$ représente le flux lumineux à la profondeur z et au temps t , $I_0(t)$ est le flux incident à $z=0$, R et α sont respectivement la réflectance et le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser.

Le couplage du faisceau laser avec la cible est principalement gouverné par la longueur d'onde du laser et les propriétés optiques du matériau. Le tableau 1.1 rassemble les propriétés optiques de l'or massif à 3 longueurs d'onde caractéristiques du laser Nd-YAG.

Longueur d'onde (nm)	355	532	1064
n	1.50	5.86	0.62
k	1.87	2.08	7.15
R	0.42	0.79	0.98
$\alpha(\text{cm}^{-1})$	661903	562308	826085

Tableau 1.1 : Propriétés optiques de l'or aux longueurs d'ondes caractéristiques du laser Nd-YAG d'après Johnson et Christy¹⁴ et Palik¹⁵. n est l'indice de réfraction, k est l'indice d'extinction, R est la réflectance et α est le coefficient d'absorption.

Dans le cas des métaux, le couplage du faisceau laser avec le cible est gouverné par le facteur d'absorption $A = 1 - R$. La réflectance est généralement très élevée dans le cas des métaux et l'est d'autant plus dans l'infrarouge. L'énergie lumineuse absorbée par la cible entraîne dans un premier temps une excitation des électrons de la bande de conduction. Ces derniers transmettent ensuite leur énergie au réseau par couplage électron-phonon, ce qui se traduit par une augmentation de la température de la zone irradiée. A cette étape, le problème se rapporte à la conduction de chaleur dans le matériau à partir d'une source de chaleur localisée. Le transport de la chaleur dans l'épaisseur de la cible est étroitement lié aux caractéristiques optiques et thermiques du métal. La localisation de la source de chaleur à l'instant initial du processus de conduction peut être assimilée à la profondeur de pénétration optique (1.2) du faisceau qui correspond à l'inverse du coefficient d'absorption à la longueur d'onde du faisceau laser :

$$\delta = \frac{1}{\alpha}. \quad (1.2)$$

Le problème peut alors se réduire à un problème de conduction thermique unidirectionnel. L'évolution temporelle de la température T à la profondeur z est solution de l'équation aux dérivées partielles suivantes:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A \Phi(t) \alpha e^{-\alpha z}, \quad (1.3)$$

avec H est l'enthalpie qui tient compte des transitions de phase de phase de la cible. ρ et K sont respectivement la masse volumique et la conductivité thermique de la cible. $\Phi(t)$ est le profil temporel de l'impulsion laser. La variation d'enthalpie en fonction du temps est égale à la somme de deux termes : le premier considère l'échange thermique par conduction dans un volume infinitésimal situé à une profondeur z du matériau. Le second rend compte de l'apport calorifique de la source laser.

1.1.3. Transitions de phase et mécanismes d'ablation laser

Le terme « ablation laser » est généralement utilisé lorsque l'énergie de l'impulsion laser déposée sur la cible métallique est suffisante pour enlever de la matière de la cible. La fig. 1.2 représente un diagramme de phase température - densité.

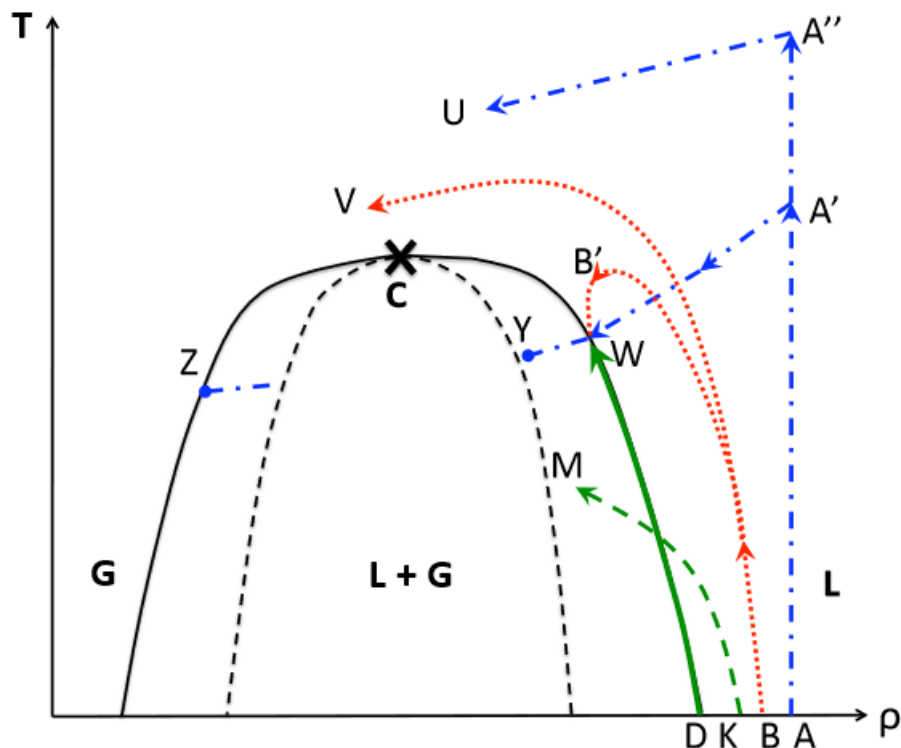


Fig. 1.2 : Diagramme de phase température-densité représentant différents chemins thermodynamiques (flèches de couleur). L : liquide, G : gaz, trait plein : binodale, tiret : spinodale¹⁶.

Le chemin $D \rightarrow W$ représente le cas de l'ablation en régime quasi-stationnaire (microseconde voire nanoseconde)¹⁶. La matière, après fusion, suit la ligne binodale où le liquide est en équilibre avec sa vapeur et est progressivement vaporisé. Il a toutefois été envisagé qu'en régime nanoseconde, l'élévation de température du matériau soit suffisamment rapide pour entraîner une expansion très rapide, au-delà de la ligne binodale (chemin $K \rightarrow M$)¹⁷. Les états intermédiaires entre les lignes binodale et spinodale sont dits métastables, et il est possible de parler ici de liquide surchauffé. Le liquide atteignant des états proches de la spinodale et des

températures proches du point critique subit un mécanisme d'explosion de phase ou ébullition explosive. Les conditions de pression et de température sont réunies pour favoriser la nucléation homogène du matériau, qui va alors induire une transition très brusque vers un mélange de vapeur et de gouttelettes, dans des délais de l'ordre de quelques nanosecondes à quelques dizaines de nanosecondes^{17,18}. La capacité des lasers nanoseconde à induire une élévation de la température suffisamment rapide et une détente suffisamment violente a cependant été remise en cause^{16,19}, notamment à la lumière des mécanismes en régime picoseconde. Les trajectoires $A \rightarrow A'$ et $A \rightarrow A''$ représentent le chauffage isochore par une irradiation femtoseconde. Selon l'énergie de l'impulsion, et donc la température finale atteinte par le matériau, plusieurs scénarios sont alors possibles. Pour des impulsions femtoseconde à haute fluence, l'ablation peut être due à des phénomènes non thermiques. L'excitation rapides d'électrons dans la bande de conduction peut entraîner une instabilité du réseau cristallin. On observe alors la formation d'un liquide dans des échelles de temps inférieures au temps caractéristique du couplage électron-phonon. A titre d'exemple, Sokolowski-tinten *et al.*, à l'aide d'un dispositif pompe-sonde ont mis en évidence la formation de silicium liquide seulement 300 fs après avoir exposé du silicium à l'impulsion laser (entre 60 et 100 fs)²⁰.

1.1.4. Dynamique d'expansion de la plume plasma en milieu liquide

La dynamique d'expansion de la plume plasma en milieu liquide est fondamentalement différente de celle observée dans le vide ou dans un milieu gazeux. Ceci est principalement lié à l'effet de confinement du plasma par le liquide. La densité du plasma généré est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} (selon l'énergie du faisceau laser incident)²¹. Durant cette phase d'expansion, le plasma continue à absorber l'impulsion laser ce qui augmente considérablement sa température et sa pression. Quelques études portent sur la dynamique d'expansion du plasma en milieu liquide par spectrométrie d'émission²²⁻²⁴. En raison de son confinement, la densité du plasma généré en milieu liquide est extrêmement élevée par rapport celle d'un plasma en expansion libre sous vide ou en milieu gazeux. L'émission spectrale continue résultante s'apparente à celle du corps noir²². Compte tenu de leurs faibles libre parcours moyens, les particules et les ions qui constituent le plasma interagissent au sein du plasma, l'interface liquide-solide et dans le liquide^{25,26}. Le temps de vie du plasma, généralement à l'ordre de la ns à la μs , dépend de milieux environnant et des paramètres du laser²⁴. Durant ce temps, le

plasma transfère une partie de son énergie au liquide environnant qui est ainsi vaporisé et donne lieu à la formation d'une bulle de cavitation de taille similaire au faisceau laser incident.

1.1.5. Formation de la bulle de cavitation

Après l'impulsion laser, durant l'expansion de la plume, la densité du plasma est haute et la température est basse, particulièrement dans le cas d'impulsions laser courtes et ultracourtes. Ces conditions sont favorables à la nucléation et la formation de petites NPs dites « primaires ». La taille des NPs est contrôlée par l'énergie libre ΔG :

$$\Delta G = -nkT \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + 4\pi r^2 n^{\frac{2}{3}} \sigma, \quad (1.4)$$

où n est le nombre de monomère, k est la constante de Boltzmann, r est le rayon des espèces présentes dans la plume plasma, c est la concentration des espèces, c_0 est la concentration à l'équilibre et σ est la tension superficielle (énergie d'interface entre les espèces présentes dans la plume plasma et le milieu environnant). Les noyaux peuvent s'évaporer ou grandir avec l'addition de monomères ou de groupe de monomères. Ces derniers sont des germes qui pourront ensuite croître lorsque la plume plasma commence à se refroidir et se mélange aux espèces en solution²⁷. L'expansion explosive du plasma comprime le liquide dans son environnement immédiat et génère une onde de pression hémisphérique entraînant la formation d'une bulle de cavitation dont la durée de vie est de l'ordre de la centaine de microsecondes (μs). Le volume de la bulle croît jusqu'à atteindre un rayon critique, de l'ordre du millimètre^{23,28,29} à partir duquel la pression à l'intérieur de la bulle devient égale à la pression externe. Il s'ensuit une phase d'effondrement de la bulle de cavitation à la fin de laquelle l'interface atteint une vitesse telle qu'une nouvelle onde de choc est générée, donnant lieu à un phénomène de rebond. La fig. 1.3 montre une séquence d'images d'ombroscopie de la bulle de cavitation mettant en évidence la formation/expansion du plasma, la propagation de l'onde de choc dans le liquide ($0.3 \mu s$), l'expansion de la bulle de cavitation atteignant sa taille maximale ($60 \mu s$) son effondrement ($105 \mu s$) et son explosion ($1000 \mu s$).

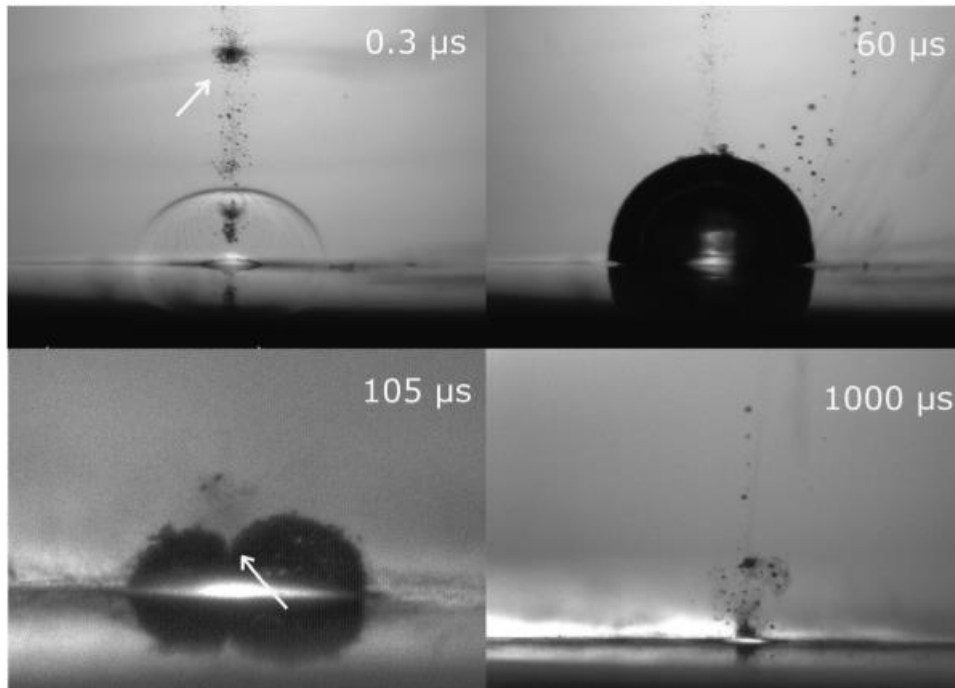


Fig. 1.3 : Clichés d'ombroscopie mettant en évidence l'évolution de la bulle de cavitation en fonction du temps³⁰.

La formation et l'expansion de la bulle de cavitation induite par le laser est une étape importante dans le processus de génération des NPs^{27,31,32}. En utilisant un laser Nd-YAG de longueur d'onde 1064 nm et de cadence de tir 10 Hz, Tanabe *et al.* ont montré que la taille de la bulle de cavitation, générée sur une cible de cuivre irradiée au même endroit, diminue lorsque le nombre d'impulsion laser augmente³³. Ces auteurs justifient cette diminution par l'atténuation du faisceau laser incident due à l'accumulation de NPs devant la cible. La fig. 1.4 montre la comparaison entre l'évolution du rayon de la bulle de cavitation à différents nombres d'impulsions en fonction du temps.

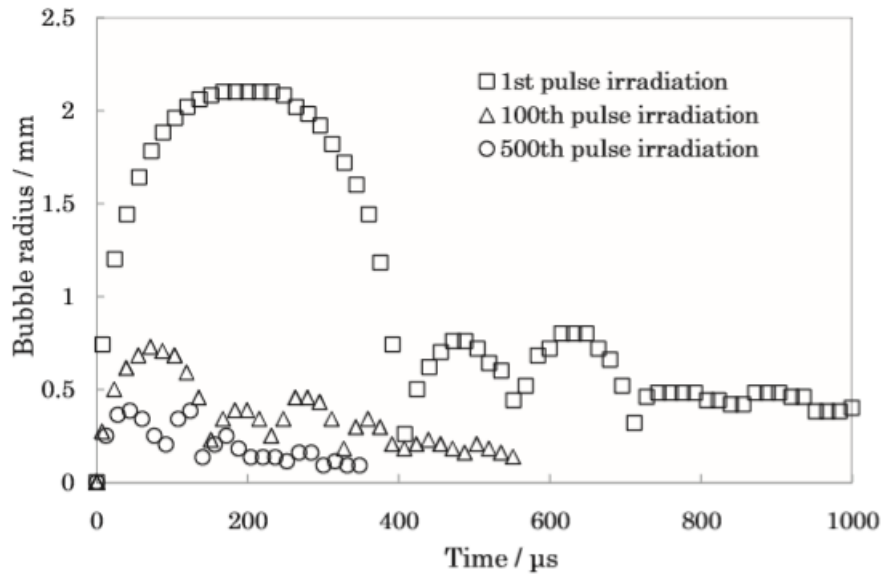


Fig. 1.4 : Evolution du rayon de la bulle de cavitation en fonction du temps à différents nombres d'impulsions laser³³.

Tomko *et al.* ont étudié l'effet de la fluence du laser sur la taille et la durée de vie de la bulle de cavitation générée sur une cible d'or³⁰. La fig. 1.5 montre l'évolution de la taille de la bulle de cavitation générée sur une cible d'or en fonction du temps pour différentes valeurs de fluence. Le laser utilisé est un laser Nd: YAG de longueur d'onde 1064 nm et de durée de l'impulsion 25 ps.

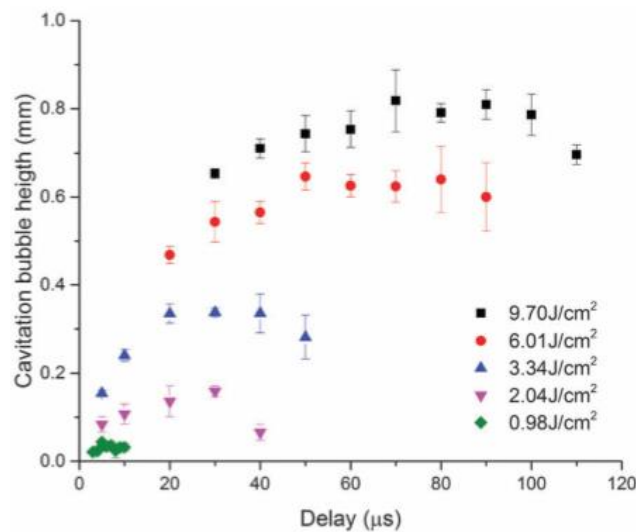


Fig. 1.5 : Evolution du rayon de la bulle de cavitation en fonction du temps à différentes fluences laser³⁰.

D'après la fig. 1.5, aux grandes valeurs de fluences, la bulle de cavitation atteint son rayon maximal vers 60-80 μs . De plus, l'existence d'une corrélation entre la dynamique d'expansion de la bulle de cavitation et la fluence laser suppose un lien entre la masse de matière ablatée et la taille de la bulle de cavitation. Kohaskowki a comparé l'expansion de la bulle de cavitation sur des cibles massives et sous formes de fil³⁴. D'autre part, plusieurs études ont été menées dans le but de comprendre l'influence des caractéristiques du milieu environnant sur la taille de la bulle de cavitation. Ménendez-Manjon *et al.* ont démontré que le volume de la bulle de cavitation augmente avec la compressibilité³⁵ et la densité³⁶ du liquide environnant. Le rôle de la bulle de cavitation dans la formation des NPs est sujet à débat. De nombreuses expériences mettant en jeu simultanément la radiographie de rayons X et la spectrométrie de diffusion de rayons X aux petites angles (SAXS) ont permis de visualiser l'expansion de bulle de cavitation tout en déterminant l'évolution des distributions en taille des NPs et des structures intermédiaires^{32,37,38}. Wagener *et al.* ont modélisé les résultats expérimentaux obtenus par SAXS de l'ablation d'une cible d'argent dans l'eau. La fig. 1.6 montre l'évolution de la masse des NPs formées et l'oscillation de la bulle de cavitation en fonction de temps³².

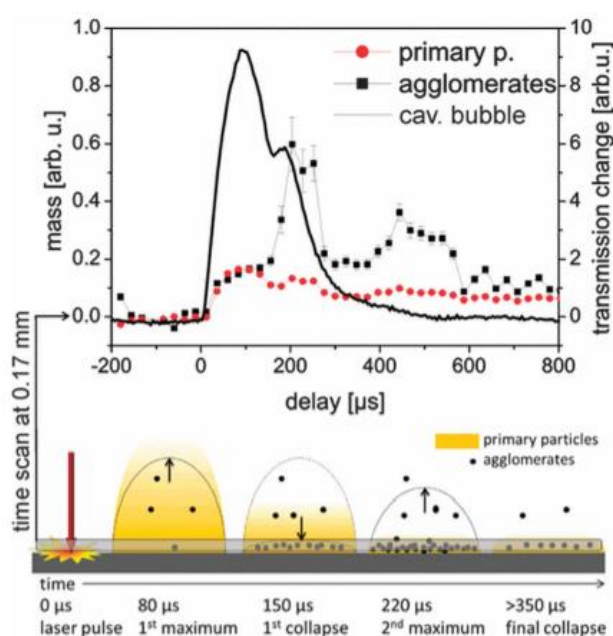


Fig. 1.6 : Evolution de la masse des NPs formées en fonction de temps à une hauteur de bulle de cavitation de 0.17 mm³².

D'après la fig. 1.6, on peut remarquer que la masse des NPs agglomérées augmente dans la deuxième bulle de cavitation et que la masse des NPs primaire diminue. Cette observation est expliquée par le fait que le faible volume de la deuxième bulle de cavitation qui augmente la probabilité de collisions entre les NPs primaires et donc leur agglomération. Ce résultat a été confirmé par Ibrahimkuty *et al.* dans une étude menée sur l'ablation laser en milieu liquide d'une cible d'argent³⁷. Reich *et al.* ont sondé différentes hauteurs de la bulle de cavitation générée sur une cible d'or de 200 μm de diamètre par une impulsion laser de longueur d'onde 1064 nm, de cadence 1 Hz, d'énergie 13 mJ et de durée de l'impulsion 7 ns. La fig. 1.7 montre l'évolution de la masse des NPs formées en fonction de temps et à différentes hauteurs de la bulle de cavitation.

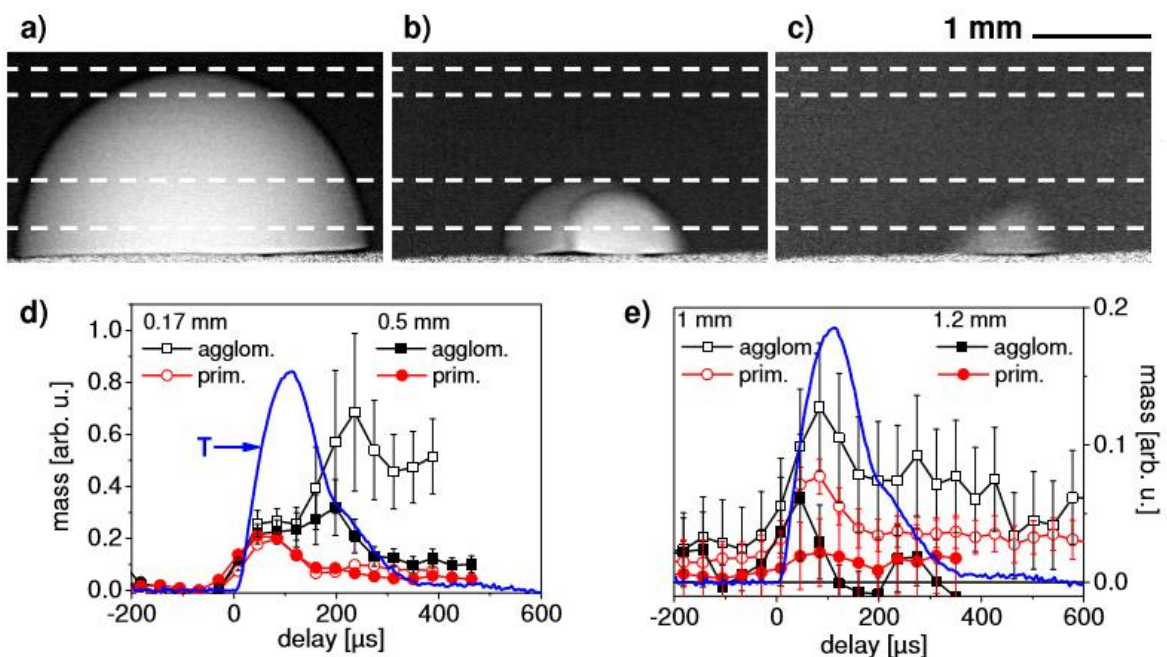


Fig. 1.7 : Images radiographiques de la première bulle de cavitation à 121 μs (a) , de la seconde bulle de cavitation à 334 μs (b) , après l'explosion de la seconde bulle de cavitation à 405 μs (c) ; Evolution de la masse des NPs formées en fonction du temps à différentes hauteurs dans la bulle de cavitation (d,e)³⁹.

Près de la surface de la cible (0.17 mm et 0.5 mm) la masse des NPs primaires augmentent en fonction du volume de la bulle de cavitation (fig. 1.7 d). Dans la première bulle de cavitation

la masse des NPs primaires est égale à celle des NPs agglomérées, ce qui indique une répartition homogène de la masse des NPs. En revanche, la masse des NPs agglomérées augmente fortement dans la deuxième bulle de cavitation. A 0.5 mm la population de NPs agglomérées diminue à nouveau, tandis qu'à 0.17 mm (très proche de la cible) la concentration reste élevée. Au sommet de la bulle (à une hauteur de 1 et 1.2 mm), la masse globale des NPs paraît beaucoup plus faible qu'au ras de la surface de la cible en raison de la diminution de l'épaisseur sondée par le faisceau de rayon X dans la partie haute de la bulle. La présence de NPs primaires avec une faible masse des NPs agglomérées au-dessus de la bulle de cavitation (à une hauteur de 1.2 mm) est expliquée par l'éjection précoce de ces NPs avant la formation de la deuxième bulle de cavitation. Ces travaux démontrent (i) que la masse des NPs est homogène dans la bulle de cavitation (ii) que les particules secondaires sont formées dans la deuxième bulle de cavitation. Après l'éjection des NPs fraîchement synthétisées, ces NPs en suspension peuvent interagir avec la deuxième impulsion laser incident ³⁹.

1.1.6. Interaction laser-NPs durant l'ALML

Les NPs formées et en suspension peuvent interagir avec le faisceau laser incident et ainsi subir des modifications de taille et/ou de forme. Plusieurs auteurs ont observé une diminution du rendement de formation des NPs en fonction du temps d'ablation^{40,41}. Ces mêmes auteurs expliquent ce résultat par l'absorption du faisceau laser par les NPs en suspension. En étudiant l'influence de la longueur d'onde du laser sur la taille des NPs élaborées, Tsuji *et al.* ont mis en évidence le rôle de l'absorption du faisceau laser par les NPs en suspension sur leur distribution en taille et sur le rendement de production. Il ressort de cette étude que la taille des NPs élaborées à 532 nm est plus petite que celle des NPs élaborées à 1064 nm. Les auteurs expliquent cette différence par la fragmentation des NPs formées due à l'absorption accrue des NPs en suspension à 532 nm ⁴²⁻⁴⁴.

Dans de nombreux cas, des distributions en taille bimodales ou une large distribution en taille sont obtenues quand la fluence augmente. A basse fluence, les distributions sont plus étroites mais le rendement d'ablation est faible. Certains auteurs ont proposé une approche en deux étapes qui consiste à générer des NPs par ALML à haute fluence et de procéder dans une deuxième étape à la fragmentation des NPs générées. En effet, toutes les études portent sur

des échantillons de suspensions colloïdales préalablement synthétisées soit par des méthodes chimiques soit par ablation laser en milieu liquide. La méthode consiste à irradier une suspension colloïdale par un faisceau focalisé ou non. Amendola *et al.* ont irradié une suspension colloïdale d'or préalablement élaborée par ALML par un laser à impulsion de durée 9 ns et de longueur d'onde 532 nm à différentes fluences⁴⁵. En augmentant la fluence du laser, ces auteurs ont observé une diminution de la taille des NPs et de la largeur de leur distribution. Kim *et al.* ont exposé une suspension fraîchement élaborée par ALML à un des impulsions laser de durée 5-7 ns et de différentes longueur d'onde (266 nm, 355 nm, 532 nm, 1064 nm)⁴⁶. Ils ont observé qu'en augmentant la longueur d'onde, la taille moyenne des NPs après l'exposition laser diminue. La post-irradiation de suspensions colloïdales est par ailleurs un moyen de générer des NPs d'alliages^{47,48}, ainsi que des réseaux de NPs^{49,50}.

Deux mécanismes sont évoqués pour expliquer la fragmentation des NPs en suspension par les impulsions laser. Le premier, proposé par Takami⁵¹ est un modèle thermique qui décrit les transitions de phase (fusion, vaporisation) consécutives à l'élévation de la température des NPs induites par absorption des impulsions laser (fig. 1.8).



Fig. 1.8 : Fragmentation des NPs par effets thermiques.

Le second proposé par Kamat *et al.* met en jeu les phénomènes d'explosion Coulombienne (fig. 1.9)⁵². Sous certaines conditions qui sont discutées dans la section 2 de ce chapitre, l'énergie de l'impulsion peut provoquer l'excitation et l'éjection d'électrons libres des NPs en suspensions, qui deviennent alors multichargées. L'énergie de répulsion entre les charges positives résultantes devient alors supérieure à l'énergie de cohésion de la NP et il en résulte une explosion coulombienne.



Fig. 1.9 : Fragmentation de la NP par l'explosion coulombienne.

1.2. Effets des paramètres sur les NPs produites par ALML

Les caractéristiques des NPs produites par ALML sont très sensibles aux paramètres expérimentaux rendant cette technique difficilement reproductible. Ces derniers peuvent être classés en 3 catégories :

- Les paramètres propres au laser : longueur d'onde, durée d'impulsion (ns, fs, ps), énergie, taille du spot et condition de focalisation, cadence et nombre de tirs;
- Les paramètres propres au liquide et à la cible ;
- La configuration du système cible-cellule : volume de liquide, épaisseur du liquide au-dessus/devant de la cible, agitation du liquide, rugosité de surface de la cible, vitesse de renouvellement de la surface de la cible...

Dans ce qui suit nous présentons plusieurs études sur l'influence de ces paramètres sur les NPs synthétisées et leur fraction volumique.

1.2.1. Influence des paramètres propres au laser

Influence de la longueur d'onde du laser

La longueur d'onde du faisceau laser a un effet notable sur la taille des NPs ainsi que sur le rendement de la synthèse. Le tableau 1.2 montre le diamètre moyen des NPs synthétisées à différentes longueur d'onde.

	Durée d'impulsion (ns)	Longueur d'onde (nm)	Fluence ($J \cdot cm^{-2}$)	Cadence de tir (Hz)	Diamètre moyen (nm)	solvant
Scaramuzza <i>et al</i>	6	1064	4.3	5	8	Eau pure
Hamad <i>et al</i>	5	532	12.22	30000	17.5	Eau pure
Mendivil <i>et al</i>	10	532		10	8.92	Eau pure
Kim <i>et al</i>	7	1064	12.8	10	16 ± 7	Eau pure
Tarassenko <i>et al</i>	10	266	0.016	10	6	Eau pure

Tableau 1.2: Diamètre moyen des NPs d'Au obtenues par ablation laser en milieu liquide en ablatant une cible massive en régime nanoseconde^{46,53-56}.

Le choix de la longueur d'onde du laser est dicté non seulement par les propriétés optiques de la cible mais également celles de la suspension colloïdale et de sa concentration. A une longueur d'onde donnée, le couplage laser - cible est d'autant plus élevé que le coefficient de réflexion de la cible est faible. La fig. 1.10 montre l'évolution du coefficient de réflexion de quelques métaux en fonction de la longueur d'onde⁵⁶.

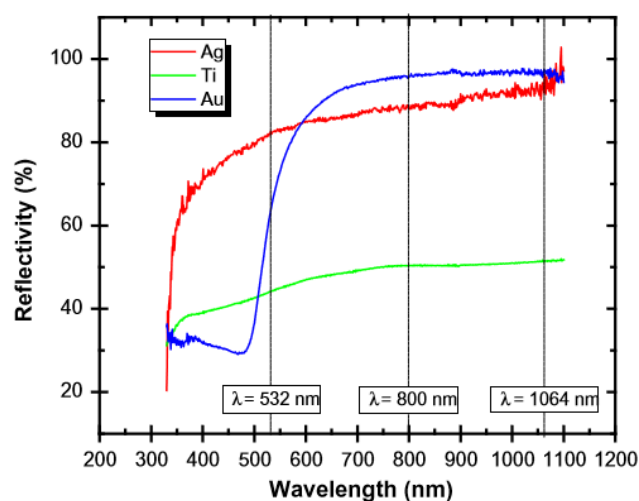


Fig. 1.10 : Coefficient de réflexion de quelques métaux en fonction de la longueur d'onde⁵⁶.

Les métaux nobles tels que l'argent et l'or sont d'excellents réflecteurs dans l'infrarouge. Le choix de la longueur d'onde doit être également dicté par l'absorption de la suspension colloïdale. Nous avons montré précédemment qu'avant d'interagir avec la cible, le faisceau laser traverse une certaine épaisseur, plus ou moins grande, de liquide. Si la grande majorité des liquides purs sont transparents aux longueurs d'onde classiquement utilisées en ALML, les suspensions colloïdales peuvent s'opacifier au cours du processus d'ablation d'autant plus que la concentration en NPs augmente. La fig. 1.11 montre un spectre d'absorbance d'une suspension colloïdale contenant des NPs d'or sphériques synthétisées par ALML.

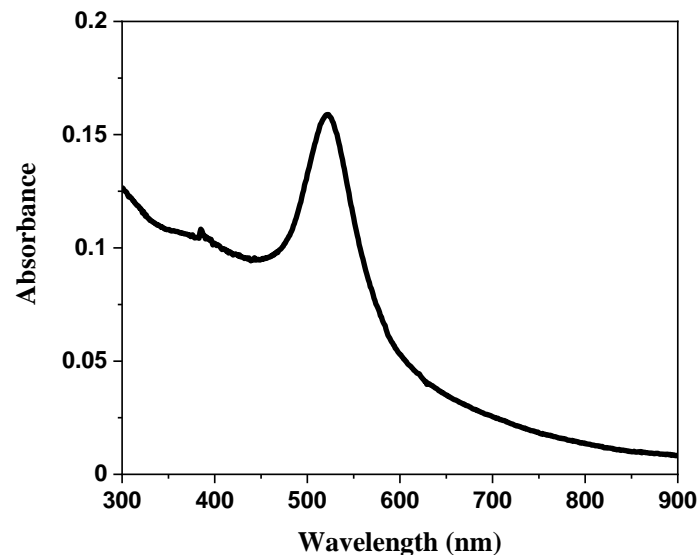


Fig. 1.11 : Spectre d'absorbance d'une suspension colloïdale contenant des NPs d'or sphériques.

L'absorbance des NPs sphériques à des longueurs d'onde proches de la bande de résonance plasmon (522 nm) est beaucoup plus grande que celle aux longueurs d'onde du proche infrarouge (900 nm). L'influence de la longueur d'onde sur le rendement d'ablation et la taille des NPs synthétisées ont fait l'objet de nombreuses études. Shwenke *et al.* ont étudiés l'évolution de la masse ablatée en fonction du temps d'ablation à deux longueurs d'onde différentes pour différents matériaux irradiés par des impulsions laser de durée 7 ps⁵⁷ et de

cadence de tir 33 KHz. La fig. 1.12 présente les résultats obtenus pour l'argent, le magnésium et le zinc.

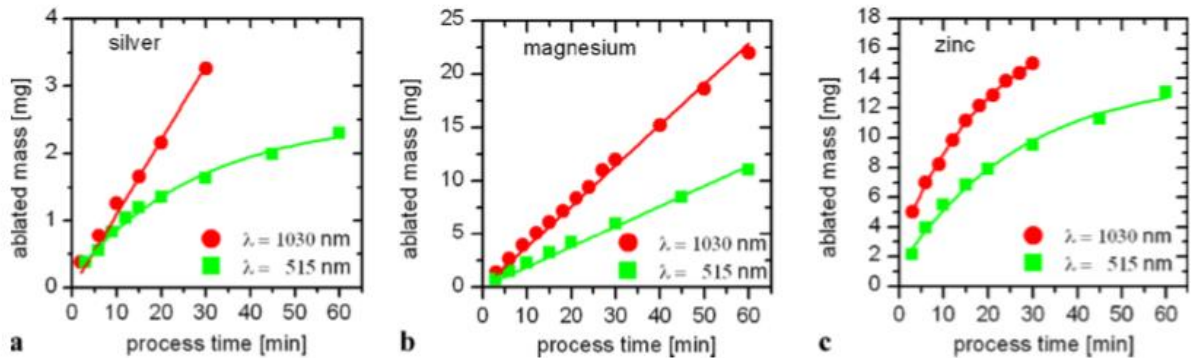


Fig. 1.12 : Evolution de la masse ablatée en fonction du temps d'ablation laser à deux longueurs d'onde différentes⁵⁷.

La fig. 1.12 montre que la masse ablatée en fonction de temps (ou du nombre de tirs) à 1030 nm est toujours plus élevée que celle à 515 nm pour les trois matériaux. Cette différence est expliquée par le fait que⁵⁷ :

1. L'utilisation d'une longueur d'onde (515 nm) proche à la bande de résonance plasmon des NPs synthétisées dans la solution donne lieu à une atténuation du faisceau laser ce qui induit une diminution de la masse ablatée en fonction du temps d'ablation laser.

L'absorption de l'énergie du laser par les NPs en suspension se traduit par une élévation de leur température qui peut conduire à une modification de leur distribution en taille et/ou en forme. Selon la valeur la section efficace d'absorption à une longueur d'onde et une énergie de laser données et les NPs peuvent fusionner et coalescer pour former des structures de plus grandes tailles^{47,58,59} ou se vaporiser pour former de plus petites NPs^{43,45,60}. La fig. 1.13 compare des images de microscopie électronique à transmission (MET) de NPs issues de suspensions colloïdales synthétisées à différentes longueurs d'onde et dans différents liquides⁶¹.

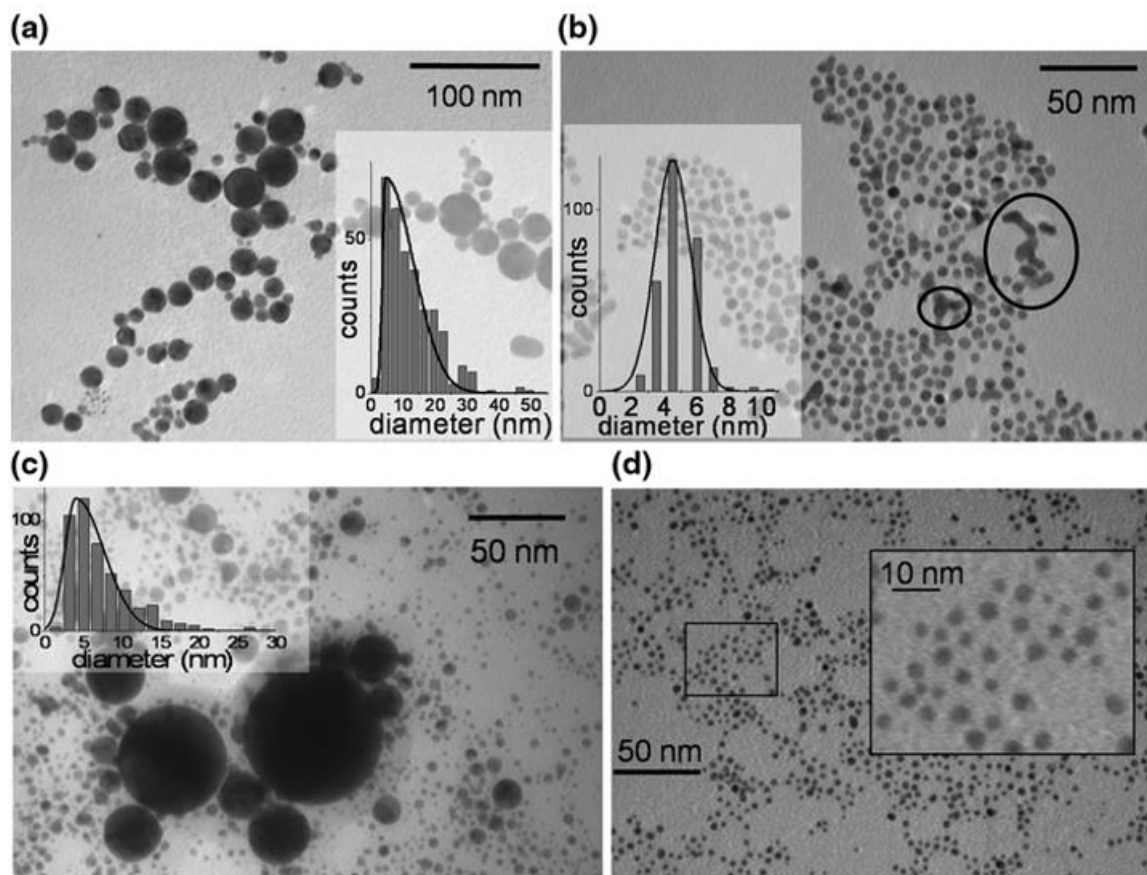


Fig. 1.13 : Images de microscopie électronique à transmission de NPs élaborées par ALML à deux longueurs d'onde différentes dans l'eau et dans l'acétone (a) synthétisées à 1064 nm dans l'eau pure, (b) synthétisées à 532 nm dans l'eau pure, (c) synthétisées à 1064 nm dans l'acétone pure, (d) synthétisées à 532 nm dans l'acétone pure⁶¹.

La fig. 1.13 met en évidence la diminution de la taille moyenne des NPs synthétisées lorsque la longueur d'onde du faisceau laser incident diminue.

Influence de la durée de l'impulsion

Les mécanismes d'ablation laser dépendent fortement de la durée de l'impulsion du laser. Pendant l'interaction d'une impulsion laser de courte durée avec une cible métallique, l'énergie du laser est absorbée par les électrons libres. Les électrons libres sont capables d'absorber l'énergie du faisceau laser dans une durée de l'ordre de la dizaine de

femtoseconde, puis transférer cette énergie au réseau cristallin par couplage électron phonon qui est de l'ordre de la picoseconde. Les équations qui décrivent ces transferts énergétiques sont⁶² :

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = \frac{d}{dz} \left(K_e \frac{dT_e}{dz} \right) + g(T_i - T_e) + S(z, T), \quad (1.5)$$

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = g(T_e - T_i), \quad (1.6)$$

avec C_e et C_i les capacités calorifiques volumiques électroniques et ioniques, K_e la conductivité thermique de l'électron, $S(z, T)$ la forme de l'irradiation au contact avec le matériau et g le coefficient de couplage électron-phonon.

Pour des durées d'impulsions de l'ordre de nanoseconde, les électrons sont en équilibre avec le réseau. Au cours de cette interaction, la principale source de perte d'énergie est la diffusion thermique dans la cible. Si l'énergie absorbée localement est suffisamment élevée la surface de la cible peut fondre et se vaporiser. Momma *et al.* ont trouvée des marques de matière éjectée bordant le cratère laissé par le laser (fig. 1.14)⁶³ démontrant le caractère thermique de l'ablation du solide par une impulsion nanoseconde^{19,64,65}.

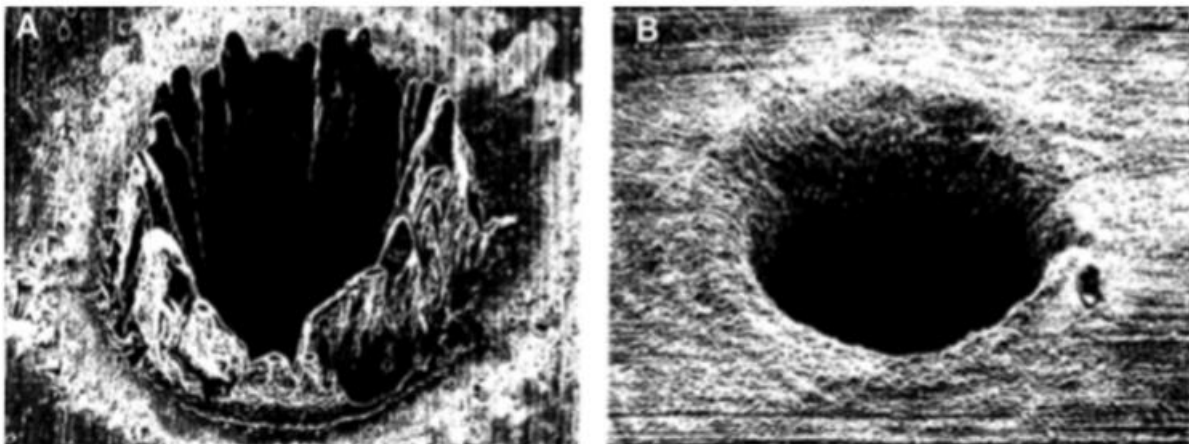


Fig. 1.14 : Images MEB de cratères résultants de multiples impulsions laser à 780 nm sur une surface métallique en milieu gazeux (a) durée de l'impulsion 3.3ns, énergie 1 mJ et nombre de tirs 3000 ; (b) durée de l'impulsion 180 fs, énergie 70 mJ et de cadence de tir 10 Hz⁶³.

Pour des durées d'impulsions de l'ordre du femtoseconde à quelques picosecondes, les températures T_e et T_i sont théoriquement dissociées. En plus la capacité calorifique des électrons C_e est bien plus faible que celle du réseau C_i , ce qui explique que la température électronique puisse être très importante, supérieure à $10^4 K$. Également, l'inertie du système cristallin implique que le chauffage se limite tout d'abord aux électrons. Les électrons chaud transfèrent leur énergie au réseau cristallin quelques picosecondes après l'impulsion laser par le couplage g . Alors l'échauffement dans ce régime n'est pas entretenu par la durée de l'impulsion mais par le transfert d'énergie. Les pertes par diffusion sont notamment fortement réduites. La matière récupère localement l'énergie des électrons ayant accumulés une énergie suffisante pour permettre sa vaporisation sans que le régime de fusion ne soit prépondérant. C'est pour cela le cratère résultant de l'interaction d'une impulsion de durée de l'ordre de la femtoseconde, montre une forme lisse et abrupte sans signe d'éjection de matière (fig. 1.14).

Influence de la fluence laser

La fluence du laser est un autre paramètre important dans la synthèse des NPs par ablation laser en milieu liquide. La variation de la fluence laser se fait en ajustant l'énergie ou la taille du faisceau laser incident. La quantité de matière ablatée augmente^{66,67} de manière linéaire avec la fluence. La fig. 1.15 montre l'évolution de la fraction volumique des NPs (le rapport entre le volume occupé par les NPs et le volume total de la suspension) en fonction de la fluence⁴⁴ dans le cas de l'ablation d'une cible d'argent par un laser Nd:YAG (6 ns, 10 Hz)⁴⁴.

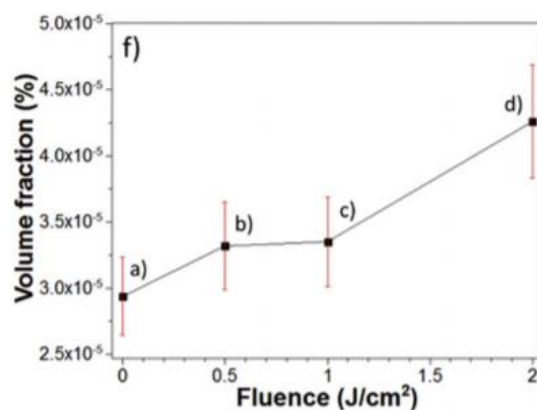


Fig. 1.15 : Evolution de la fraction volumique en fonction du fluence laser pour l'ablation d'une cible d'argent par un laser Nd :YAG de durée de l'impulsion 6 ns et de fréquence de tirs 10 Hz⁴⁴.

L'augmentation de la quantité de matière induit une augmentation de la durée de vie de la bulle de cavitation³⁰. Ce qui augmente la probabilité de collision entre les NPs dans la bulle de cavitation et induit l'augmentation de la taille moyenne et l'écart type des NPs synthétisé⁶⁸. La fig. 1.16 montre l'augmentation de la taille moyenne d'une distribution bimodale des NPs synthétisée en fonction de la fluence en régime femtoseconde. Les mêmes résultats ont été obtenus par T. Nichols *et al.* en régime ns⁶⁹.

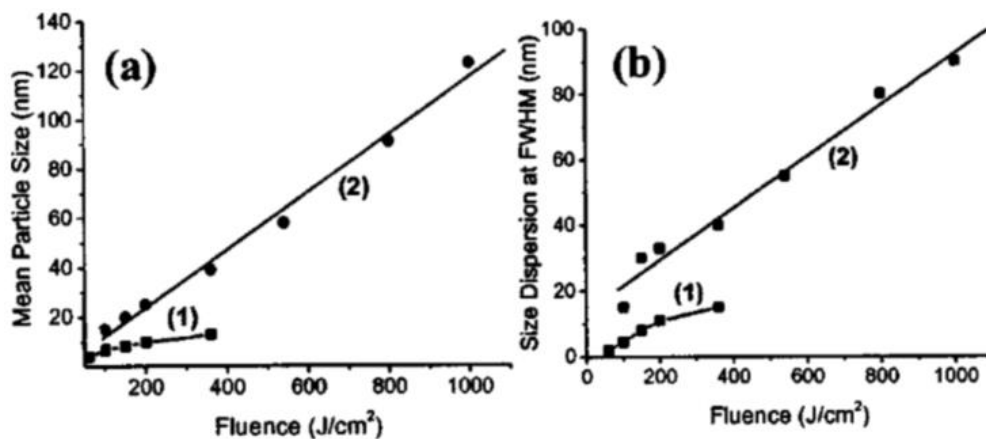


Fig. 1.16 : (a) Taille moyenne et (b) largeur à mi-hauteur de la distribution (1) pour la petite et (2) pour la grande population de NPs d'or produites par laser femtoseconde dans l'eau à différentes énergies⁶⁸.

Influence de la cadence et nombre de tirs

A fluence donnée, la productivité horaire (en mg.h⁻¹) de NPs augmente avec la cadence de tirs moyennant un renouvellement suffisamment rapide de la surface irradiée soit par balayage du faisceau laser sur la cible soit par déplacement de la cible (translation, rotation). Sans renouvellement de la zone irradiée, la texturation excessive de la surface voire son creusement conduisent à une diminution drastique du rendement d'ablation. Il en résulte que la dépendance de ce dernier avec la cadence de tir est fortement liée au dispositif d'ALML. A haute cadence de tir, un autre facteur susceptible de limiter le rendement d'ablation est l'interaction de l'impulsion laser avec la bulle de cavitation en expansion. L'interaction entre la bulle de cavitation et le faisceau laser incident donne lieu à une diffusion de ce dernier en diminuant ainsi l'énergie déposée sur la cible et donc la masse ablatée par impulsion. Ainsi, la

séparation spatiale entre deux impacts laser consécutifs sur la cible doit être supérieure au rayon de la bulle de cavitation (fig. 1.17). Ceci impose des conditions sur la vitesse de renouvellement de la surface irradiée et de la cadence de tir du laser. Pour illustrer cet effet, la fig. 1.18 présente les évolutions de la masse ablatée par impulsion laser (en ng - cercles) et de la productivité horaire (en mg.h⁻¹- triangles) de NPs de zinc générées par ALML d'une cible de zinc en fonction de la cadence de tir du laser et vitesse de balayage du laser sur la cible constante.

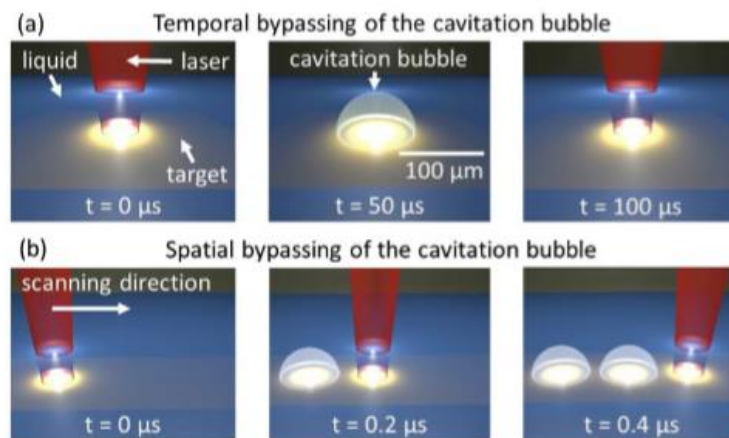


Fig. 1.17 : (a) et (b) montrent les séparation temporelle et spatiale nécessaires afin d'éviter l'interaction entre faisceau laser avec la bulle de cavitation⁷⁰.

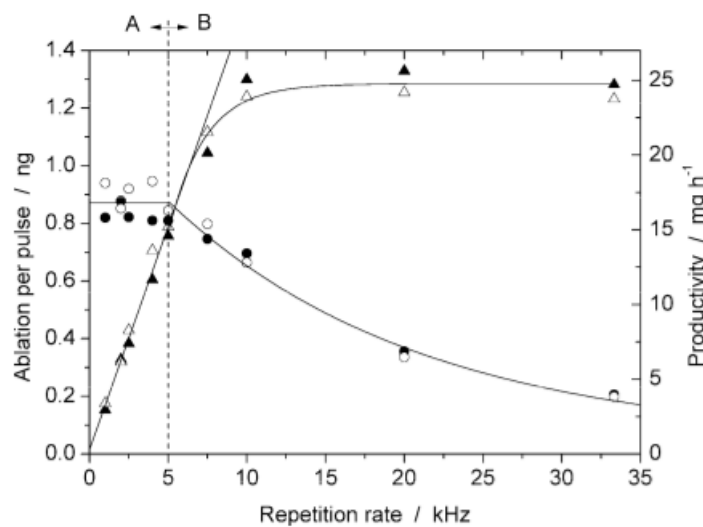


Fig. 1.18 : Evolutions de la masse ablatée par impulsion laser (en ng - cercles) et de la productivité horaire (en mg.h⁻¹- triangles) de NPs de zinc par ALML d'une cible de zinc en

fonction de la cadence de tir du laser. Le laser utilisé possède une durée d'impulsion de 7 ps, une longueur d'onde de 515 nm et une énergie de 125 μJ /impulsion. Les cercles ouverts et pleins correspondent respectivement à une distance entre deux impulsions consécutives de 175 μm et de 125 μm .

Une augmentation linéaire de la productivité pour des cadences de tirs inférieures à 5 kHz et avec une distance entre deux impulsions 175 ou 125 μm est observée par Wagener *et al.*⁷¹ (fig. 1.18). Au-delà de cette limite, la productivité tend vers une valeur constante à grande cadence de tir. Ces effets sont causés par l'interaction de la bulle de cavitation avec le faisceau laser incident. Alors la séparation temporelle entre la bulle de cavitation et la deuxième impulsion laser se fait seulement à des fréquences de tirs plus petites que 5 kHz (fig. 1.17 et 1.18). Pour distinguer les effets de la séparation spatiale de deux impulsions laser consécutives sur la cible, des mesures de variation de masse ablatée par impulsion de NPs en fonction de la distance séparant deux impacts laser consécutifs sur la cible à deux cadences de tir différentes ont été menées.

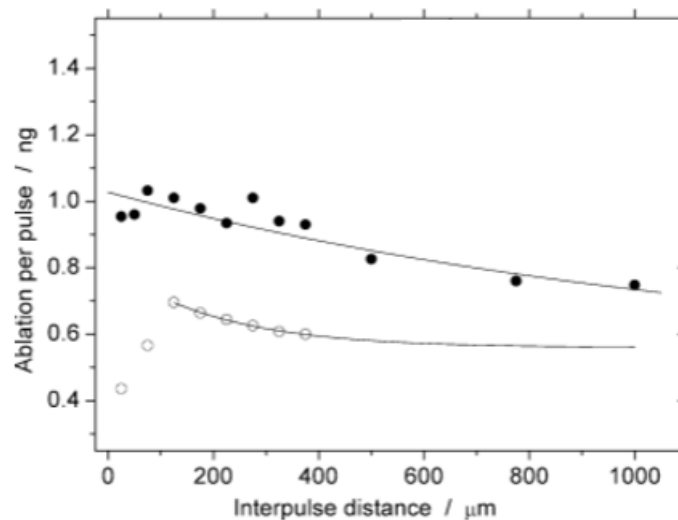


Fig. 1.19 : Evolutions de la masse ablatée par impulsion laser (en ng) de NPs de zinc par ALML d'une cible de zinc en fonction de la distance entre deux impulsions en μm . Le laser utilisé possède une durée d'impulsion de 7 ps, une longueur d'onde de 515 nm et une énergie de 125 μJ /impulsion. Les cercles ouverts et pleins correspondent respectivement à une cadence de tir de 10 kHz et de 1 kHz.

D'après la fig. 1.19, la masse ablatée par impulsion diminue à 1 kHz et augmente à 10 kHz jusqu'à une valeur maximale à 125 μm avec la distance entre deux impacts consécutifs. Ce qui implique qu'à 1kHz dès la première valeur de la distance entre deux impulsions consécutifs, la bulle de cavitation (créer par la première impulsion) s'est déjà effondrée avant l'impulsion suivante, tandis qu'à 10 kHz pour les premières valeurs de la distance entre deux impulsions consécutifs, la bulle de cavitation (créer par la première impulsion) interagit avec la deuxième impulsion. Cette étude démontre le lien étroit entre la cadence de tir et la vitesse de balayage ainsi que la nécessité de séparer spatialement les impulsions afin d'éviter l'interaction entre faisceau laser avec la bulle de cavitation. La cadence de tir doit être adaptée de telle manière que le temps entre deux impulsions consécutives soit supérieur à la durée de vie de la bulle de cavitation^{71,72}. Streubel *et al.* ont étudié les effets croisés de la cadence de tir et de la vitesse de balayage de la cible avec une vitesse de balayage de 500 m/s sur la productivité dans le régime de MHz⁷⁰. La fig. 1.20 montre l'évolution de la masse ablatée en fonction de la cadence de tir du laser pour une énergie par impulsion constante.

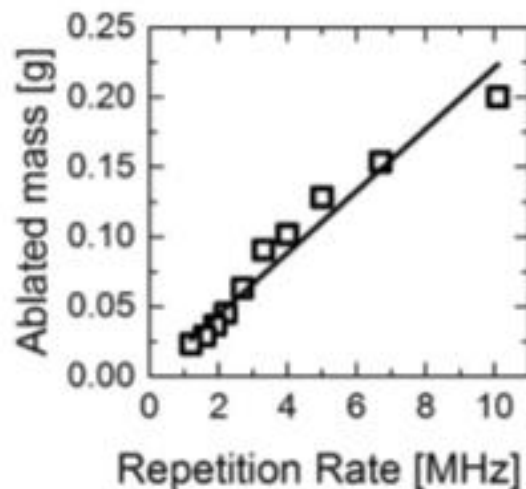


Fig. 1.20 : Evolution de la masse ablatée en fonction de la cadence de tir⁷⁰.

La fig. 1.20 montre une augmentation linéaire de la masse ablatée en fonction de la cadence de tir. Contrairement à l'ablation laser de faible vitesse de balayage, la masse ablatée synthétisée en 10 min d'ablation augmente linéairement en fonction de la cadence de tir pour avoir une valeur de 0,25 g à une cadence de tir de 10 MHz. Ceci indique que la bulle de

cavitation (créer par la première impulsion) s'est déjà effondrée à l'arrivée de la deuxième impulsion.

1.2.2. Influence de la nature du liquide et de la cible

Un des avantages majeurs de l'ALML est la possibilité d'obtenir, selon la nature du solvant des suspensions colloïdales stables sans ajout d'agents stabilisants. Ceci est vérifié en particulier dans le cas des suspensions colloïdales d'or et de l'argent préparées par ALML dans l'eau pure. La surface de ces NPs d'or a été étudiée par les groupes Meunier⁷³ et Mafune⁷⁴ pour comprendre l'origine de la stabilité « naturelle » et les deux ont identifié la présence de groupements de surface Au – O⁻, liés à l'oxydation de l'or par l'eau, comme une raison possible de la stabilité. Ce résultat met en évidence l'importance de la proportion entre la matière ablatée et le solvant qui a une grande influence sur la nature des NPs produites. Comme dans l'eau, l'éthanol, tétrahydrofuran, diméthylsulphoxide, acétonitrile et diméthylformamide les NPs d'or sont cristallisées^{75,76}. La taille des NPs d'or produites dans des solvants organiques est en générale plus petite et la fraction des NPs non sphériques augmente. Ceci peut s'expliquer par l'influence des molécules du solvant et/ou leurs produits de dégradation sur le processus de croissance des NPs. L'ablation laser dans l'acétone ou l'éthanol mène à la formation d'énolates et alcoolates adsorbées à la surface de la NP et qui contribuent à la stabilité à la suspension colloïdale^{61,77}. La formation de NPs d'or non sphériques est expliquée par la contamination incomplète de la surface des nanoparticules par les produits de dégradation du solvant conduisant à une croissance anisotrope des nanostructures. La fig. 1.21 présente un tableau résumant les résultats obtenus après ablation d'une cible d'or et d'argent, par ablation laser nanoseconde (Nd-YAG) à une fluence de 10 J/cm² et à la longueur d'onde fondamentale⁷⁸.

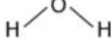




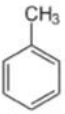
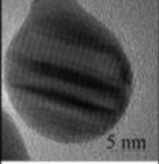
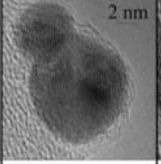
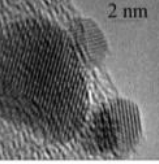
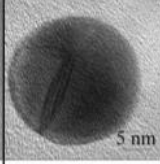
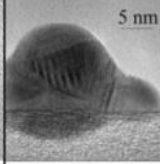
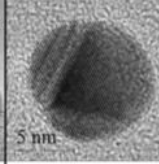
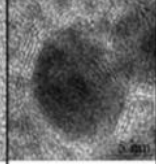
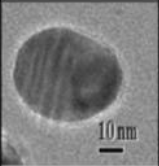
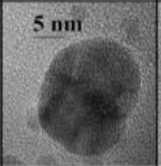
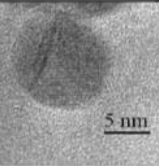
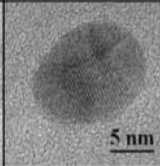
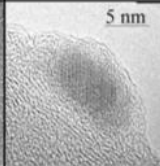
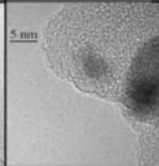

	Target ↓	Solvent ↑	Water 	Ethanol 	Acetonitrile $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Dimethyl- formamide 	Tetra- hydrofuran 	Dimethyl- sulfoxide 	Toluene 
Au									
			<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au/ Graphite</i>
Ag									
			<i>Metal Ag/ Oxide AgO</i>	<i>Metal Ag</i>	<i>Metal Ag</i>	<i>Metal Ag</i>	<i>Metal Ag/ Carbon</i>	<i>Metal Ag/ Carbon</i>	<i>Metal Ag/ Graphite</i>

Fig. 1.21 : Images METs et la nature des NPs d'or synthétisées par ablation laser dans différents solvants⁷⁸.

Lorsque l'ablation d'une cible d'or est menée dans l'éthanol, acétonitrile et diméthylformamide les résultats obtenus sont comparables avec celle de l'argent⁷⁹⁻⁸¹. Toutes les images METs des NPs d'or synthétisées dans différents solvants (fig. 1.21) montrent que la taille moyenne des NPs est plus petite que celle obtenue dans l'eau^{75,82}. Ces résultats confirment que les sous-produits des solvants organiques limitent la croissance des NPs. D'autres auteurs ont étudié l'influence de la concentration du CTAB et SDS sur la taille des NPs dans le but de synthétiser une suspension colloïdale de NPs ayant une taille moyenne de 5 nm avec une distribution de taille étroite^{60,83,84} (voir fig. 1.22).

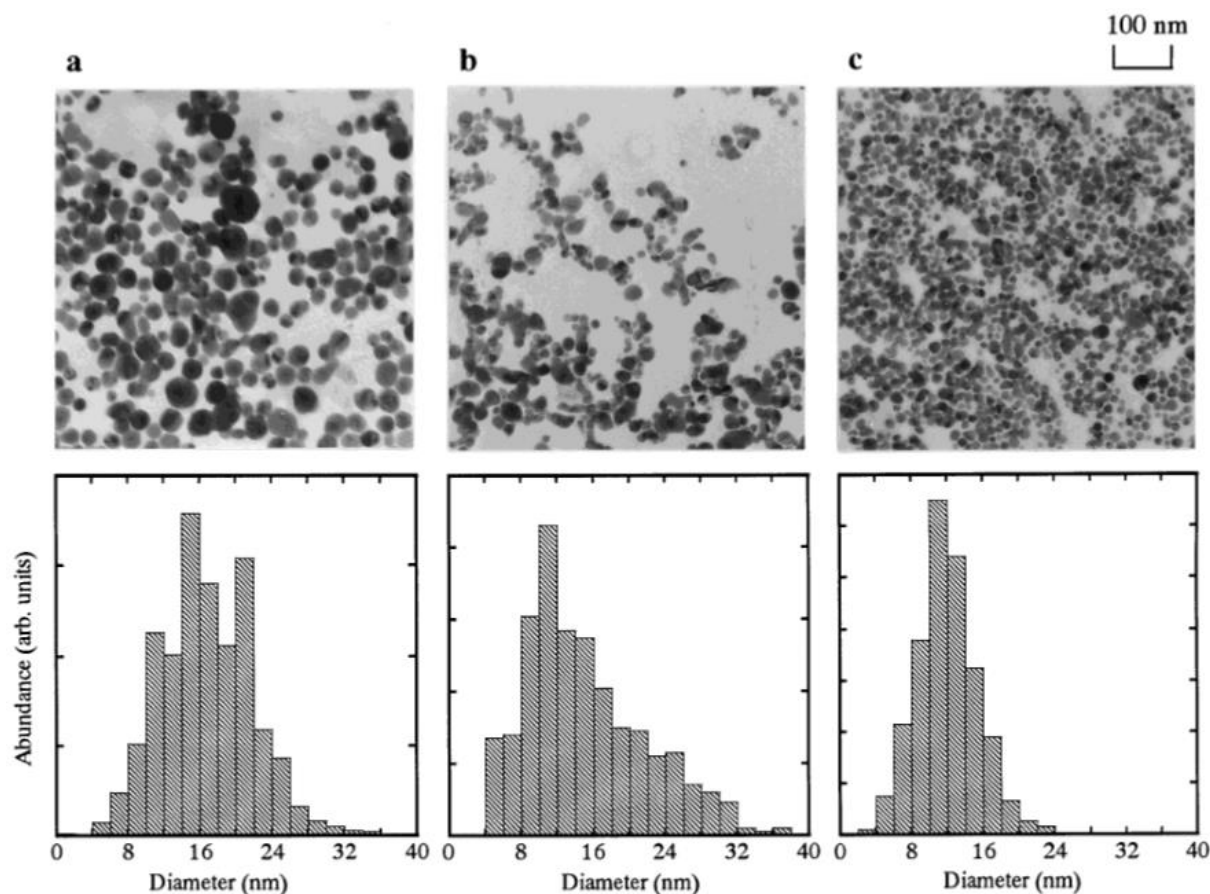


Fig. 1.22 : Images MET et distribution de taille des NPs synthétisées par ALML à différentes concentrations de SDS, (a) 0.003 M, (b) 0.01 M et (c) 0.05 M⁸³.

La fig. 1.22 montre la distribution de taille et les images METs des NPs synthétisées par ALML en utilisant un laser de longueur d'onde 532 nm et d'énergie 90 mJ par impulsion. Il est observé que le diamètre moyen des NPs diminue lorsque la quantité de SDS augmente.

1.2.3. Influence de la configuration cible-cellule

Différents systèmes ont été utilisés dans la littérature pour élaborer des NPs par ALML. Mais peu d'études ont été menées pour montrer l'influence de la configuration cible-cellule sur l'ALML. La fig. 1.23 représente une chronologie de différents systèmes utilisés depuis le premier dispositif proposé par l'équipe de Cotton.

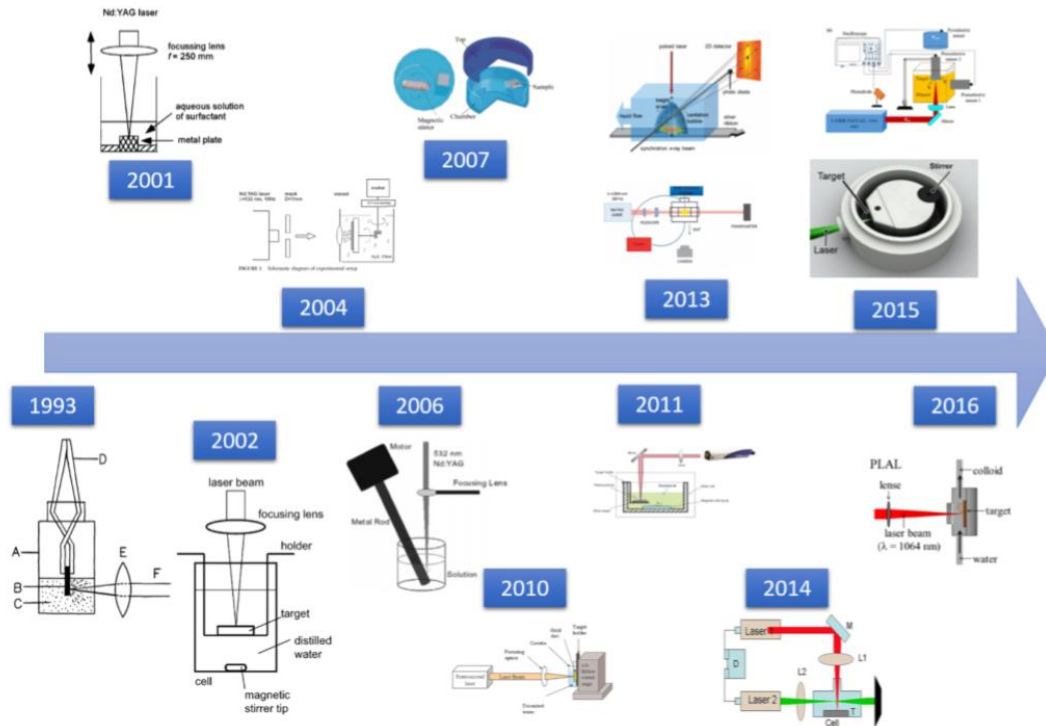


Fig. 1.23 : Chronologie des différents systèmes d’ablation laser.

Le système le plus courant et le plus simple ^{42,73,83,85}, consiste à irradier verticalement une cible plongée dans le solvant par un faisceau laser focalisé. La distance parcourue par le faisceau dans le liquide est minimisée afin de limiter l’absorption du faisceau par la suspension colloïdale. Pour éviter un creusement excessif de la cible, la cuve peut être montée sur une platine x-y qui permet de renouveler la surface de la cible. Il convient de relever cependant que le mouvement de la cuve peut générer des perturbations de l’interface air-liquide et ainsi influencer significativement sur la répétabilité⁸⁶. Un moyen de pallier ce problème ^{35,72,86-88}, consiste à irradier la cible *horizontalement* au travers d’une fenêtre de la cellule remplie d’eau. Cette configuration nous permet d’éliminer le problème de mouvement superficiel du liquide et offre ainsi un meilleur contrôle de la fluence du laser et une meilleure répétabilité de l’expérience.

La mise en mouvement du liquide est à une influence notable sur les caractéristiques des NPs produites, le rendement d’ablation et la répétabilité. Cette méthode est employée dans deux types de dispositif :

- Le premier dispositif permet d’agiter la suspension en utilisant un barreau magnétique par exemple (un dispositif de type « batch »).

- Le deuxième dispositif permet de renouveler le liquide à la surface de la cible (un dispositif de type « continuous flow »)

Prochazka *et al.* ont montré que si le liquide est agité, la taille moyenne des NPs produites par ALML en régime ns diminue et que la productivité augmente⁸⁹. Ce résultat a été confirmé par les travaux de Bracikowski *et al.* en régime femtoseconde et picoseconde⁹⁰ (dispositif de type batch).

L'équipe de Bracikowski a développé une cellule à écoulement continu. Ce dispositif permet d'évacuer les NPs et les bulles de la zone d'irradiation pendant la procédure d'ablation^{32,91}. L'absorption et la diffusion du laser par les NPs et les bulles atténuent la fluence du laser et diminue ainsi le rendement d'ablation. De plus, l'interaction du laser avec les NPs produites modifie tout au long du processus la distribution en taille et en forme des NPs produites (dispositif de type continuous flow).

D'autres études se sont concentrées sur la géométrie de la cible^{53,91,92}. Scaramuzza *et al.* ont étudié l'influence de l'épaisseur et des dimensions transversales d'une cible d'or sur la distribution en tailles des NPs formées⁵³. La fig. 1.24 montre que la taille moyenne des NPs diminue lorsque l'épaisseur de la cible augmente et que la largeur de distribution en taille des NPs diminue lorsque les dimensions transversales de la cible diminuent par rapport à la taille de la zone d'impact du laser. Par ailleurs, d'autres études portant sur l'ALML de cibles en forme de fil^{91,92} ont montrés une augmentation de la productivité par rapport à celle obtenue dans des conditions similaires sur une cible massive. Giacomo *et al.* ont attribuent ces résultats à une amélioration du transports de masse des NPs, lui-même lié à la dynamique d'expansion de la bulle de cavitation⁹³.

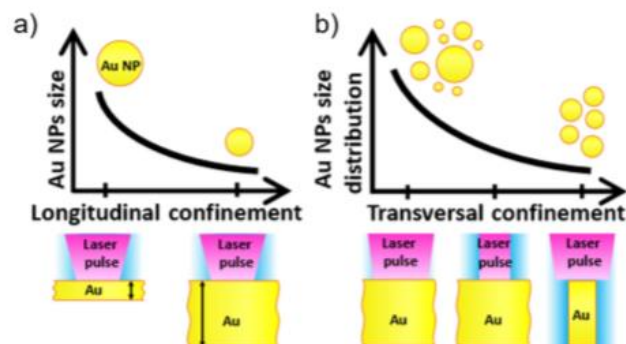


Fig. 1.24 : Influence de l'épaisseur de la cible et des dimensions transversales sur la taille moyenne et la distribution en taille des NPs synthétisées par ALML ⁵³.

2. Interaction laser-NPs

Les NPs produites par ALML, en suspension dans la solution, peuvent interagir à leur tour avec le rayonnement laser. L'absorption de l'énergie par les NPs peut conduire à une transformation de forme ou à la fragmentation de celles-ci. Ces modifications sont généralement associées à des mécanismes thermiques ou non thermiques. L'étude de l'interaction laser-NPs consiste à irradier une solution colloïdale préalablement synthétisée par un laser pulsé. Si l'énergie du laser est suffisante, l'absorption des impulsions laser par les NPs, peut induire une modification de leur forme et à plus haute énergie leur fragmentation. Les mécanismes à l'origine de ces modifications de forme ou de taille des NPs sont étroitement liés à la durée de l'impulsion :

- En régime femtoseconde, la fragmentation résulte d'une explosion coulombienne des NPs⁹⁴ suite à l'excitation et l'éjection des électrons libres de la NP. Le temps caractéristique du couplage électron-phonon (quelques picosecondes) est plus élevé que la durée d'impulsion laser^{95,96}). Ce qui induit une éjection des électrons thermalisés et par conséquent la création de charges positives au sein de la NP dont la répulsion conduit à l'explosion de la NP.
- En régime nanoseconde, la fragmentation est principalement induite par les effets thermiques. Durant l'impulsion, les électrons absorbent l'énergie incidente, se thermalisent, puis transfèrent cette énergie au réseau cristallin par couplage électron-phonon. Le temps caractéristique de ce transfert, de l'ordre de quelques picosecondes, est inférieur à la durée d'impulsion^{95,96}. Par conséquent, la température de la NP augmente pendant la durée de l'impulsion. Si la fluence du faisceau laser est suffisamment élevée, la NP subit alors des transitions de phases solide-liquide et liquide-vapeur⁵¹.

2.1. Transformation de forme

L'irradiation laser d'une suspension colloïdale permet d'une transformation de forme des NPs. Plusieurs auteurs ont irradié des suspensions colloïdales contenant des NPs ou nanobâtonnets (NB) dans le but d'étudier les mécanismes de fragmentation et les états

intermédiaires de ces transformations⁹⁷⁻¹⁰¹. Si l'énergie est suffisante, l'interaction laser- NB conduit à une transformation de la forme des NBs vers des NPs sphériques^{97-99,102,103}. Cette transformation de forme a été particulièrement étudiée par Chang *et al.* qui ont exposés de NBs en suspension à des impulsions laser ns de longueurs d'onde 1064 nm et 532 nm¹⁰³. Les transformations de forme des NBs observées par ces auteurs ont été attribuées à des processus thermiques. Link *et al.* ont étudiés l'effet de la durée de l'impulsion laser (femtoseconde (800 nm, 100 fs) et nanoseconde (335 nm, 7 ns))¹⁰⁴ sur les mécanismes de modification de formes de NBs. Que ce soit en régime femto- ou nanoseconde, ces auteurs ont attribués également les transformations de forme des NBs à des processus thermiques. Ces auteurs ont également observé un seuil de fusion plus faible d'un facteur de 100 en régime femtoseconde. Zijlstra *et al.* ont observé une transformation de forme graduelle de NBs irradiés par un laser femtoseconde (800 nm, 100 fs) lorsque la fluence est augmentée progressivement¹⁰². Ceci se traduit par une diminution du rapport d'aspect jusqu'à l'obtention de NPs sphériques (fig. 1.26). Dans ce dernier cas, un simple calcul montre que la température de fusion de l'or massif est atteinte. Link *et al.* ont irradié une suspension colloïdale contenant des NBs de rapport d'aspect compris entre 0.13 et 0.3 à très basse fluence et dans des régimes d'interaction nano- et femtoseconde⁹⁸. Ces auteurs ont mis en évidence une forme intermédiaire entre le NB et la NP sphérique nommée "Ø-shape" (fig. 1.25)⁹⁸. La forme obtenue est justifiée par la création de défauts ponctuels et linéaires qui évoluent ensuite en défauts planaires dans la NP. Le changement de forme induit par le laser commence, selon ces auteurs, au niveau des défauts ponctuels se situant à l'intérieur du NB suggérant que la fusion induite par le laser débute à l'intérieur du NB. D'autres auteurs, qui ont irradié des suspensions colloïdales contenant des NBs de rapport d'aspect 0.7, ont suggéré que la fusion du NB débute à la surface comme dans le cas de l'or massif^{101,105}.

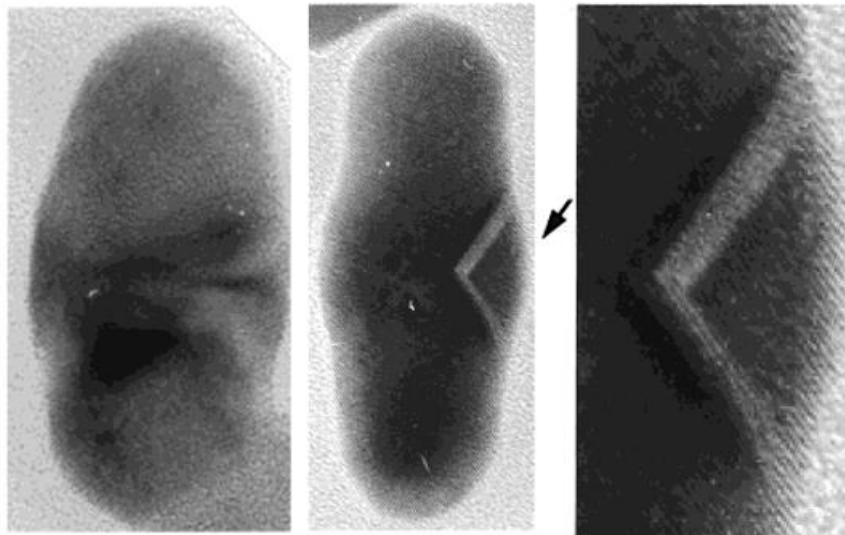


Fig. 1.25 : Images MET des nanostructures de type \emptyset -shape et les défauts planaires⁹⁸.

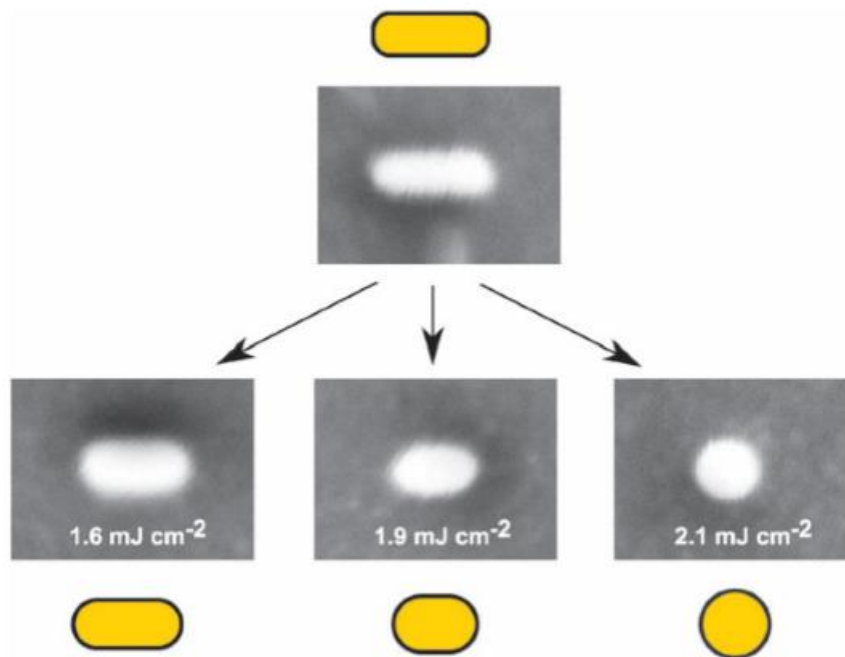


Fig. 1.26 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) qui montre l'évolution de forme d'un NB en augmentant le fluence laser¹⁰².

La température de fusion de la NP dépend de sa taille. Plusieurs auteurs ont démontré que la température de fusion de la NP diminue pour des tailles inférieures à 5 nm¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. La fig. 1.27

montre un exemple de la variation de température de fusion en fonction du diamètre d'une NP d'or.

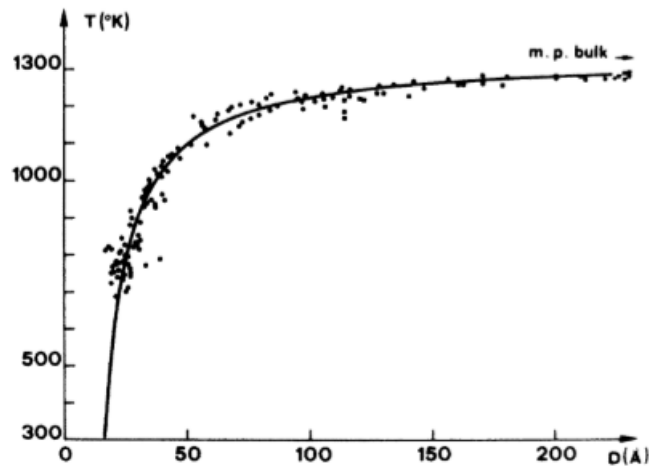


Fig. 1.27: Variation de la température de la fusion en fonction du diamètre d'une NP d'or¹⁰⁸.

La température de fusion est inversement proportionnelle au rayon de la NP, tandis que pour des rayons plus grand que 5 nm la température de fusion de la NP sera à peu près égale à celle de l'or massif.

2.2. Réduction de la taille

L'irradiation laser d'une suspension colloïdale permet la réduction de la taille des NPs^{51,94,104,109-112}. Cette méthode peut être utilisée pour contrôler la taille des NPs synthétisées par ALML^{45,60}. Deux types de mécanismes peuvent induire cette transformation de forme selon la durée de l'impulsion laser. Takami *et al.* ont proposé un modèle basé sur l'absorption par la NP de l'impulsion laser incidente ce qui entraîne sa fusion puis sa vaporisation⁵¹. Ce modèle explique la réduction de taille des NPs d'or irradiées par des impulsions laser nanoseconde de longueur d'onde 532 nm. Inasawa *et al.* ont mené des expériences d'irradiation de NPs sphériques en suspension par des impulsions picoseconde à 355 nm¹⁰⁹. Dans ces derniers cas, une distribution bimodale composée de très petites NPs et d'autres de

tailles légèrement plus petites que les NPs initiales est obtenue. La fig. 1.28 montre les deux mécanismes proposés par ces auteurs pour expliquer cette distribution bimodale.

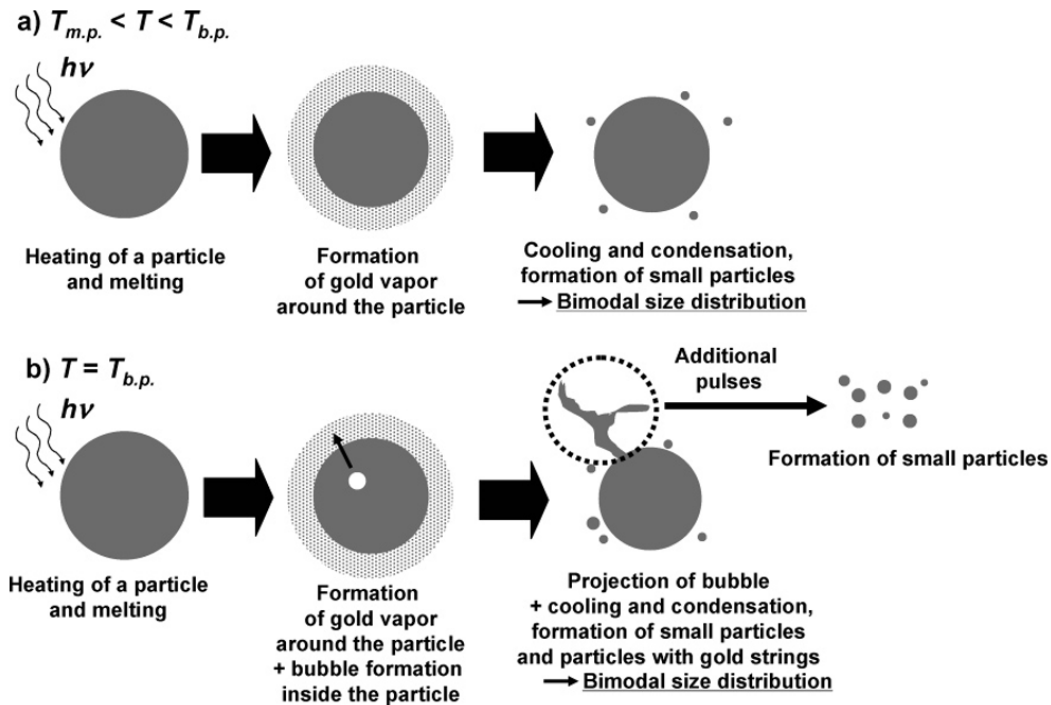


Fig. 1.28 : Réduction de la taille des NPs d'or par des mécanismes thermiques (fragmentation partielle)¹⁰⁹.

Pour une énergie du laser suffisante pour élever la température des NPs entre le point de fusion et de vaporisation, une couche de vapeur d'or pourrait se former autour de la NP. Le refroidissement de cette dernière, pourrait conduire à la condensation de la vapeur d'or et donner lieu à la population de NPs de petite taille de la distribution bimodale (fig. 1.28 a). L'autre scénario suppose que l'énergie est suffisante pour atteindre le point d'ébullition, auquel cas une fine couche de vapeur d'or pourrait se former autour de la NP à l'état liquide ainsi que des bulles de vapeur en son sein. L'éclatement des bulles à la surface de la NP serait à l'origine de projection d'or liquide formant après refroidissement des nanofils d'or. La fragmentation de ces derniers par les impulsions suivantes pourrait expliquer la formation d'une population de très petites NPs. Werner *et al.* ont étudié l'influence de la formation d'une couche supercritique d'eau autour de la NP irradiée par une impulsion laser en régime nanoseconde en fonction de la pression exercée sur la solution. En augmentant la pression du liquide environnant jusqu'à 22.1 MPa la température de l'eau augmente jusqu'à 647 K par

perte d'énergie des NPs et une couche d'eau supercritique peut se former autour de la NP. Cette couche d'eau supercritique agit comme un dissipateur de chaleur efficace qui permet de contrôler le taux d'évaporation de la NP d'or et ainsi la distribution de taille des NPs ^{113,114}.

Un autre paramètre qui peut agir sur l'interaction laser-NPs est la longueur d'onde du faisceau laser. Dans leurs expériences d'irradiation de suspensions colloïdales, la plupart des auteurs utilise des longueurs d'onde proches de la bande de résonance des NPs (longitudinale ou transversale). Werner *et al.* ont étudié l'influence de l'excitation intrabande et interbande en irradiant une suspension colloïdale par un laser nanoseconde ¹¹¹. La fig. 1.29 montre l'évolution de la réduction de l'intensité de la bande de résonance plasmon en fonction de l'énergie absorbée et les images MET des suspensions colloïdales à différentes longueurs d'onde.

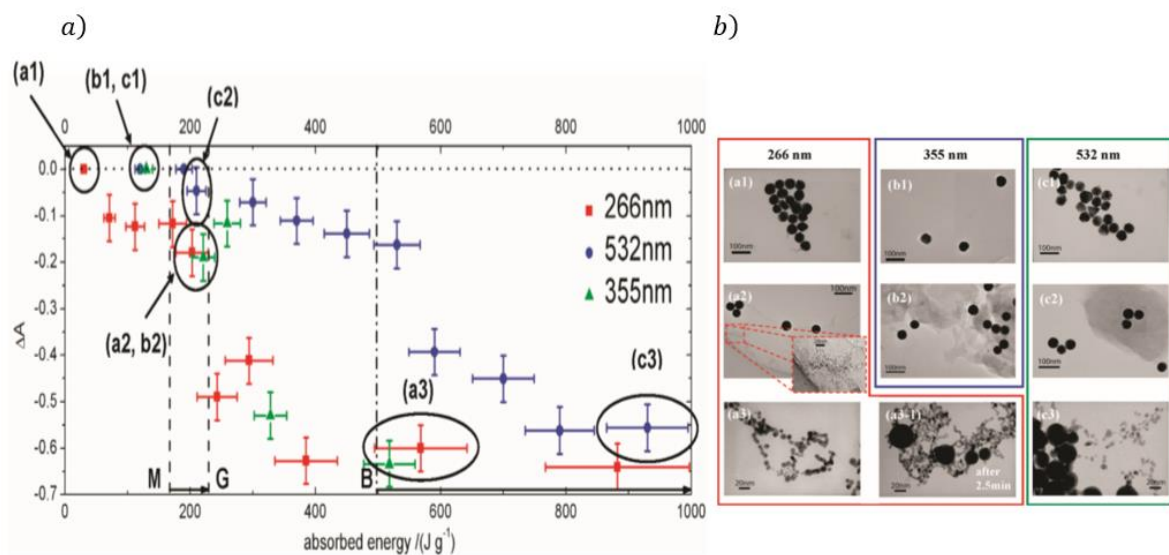


Fig. 1.29 : (a) Evolution de la variation l'intensité de la bande de résonance plasmon en fonction de l'énergie absorbés à différentes longueurs d'onde ; a1, a2, a3, b1, b2, c1, c2, c3 montrent les notations des images METs¹¹¹, (b) les images MET des suspensions colloïdales irradiées à différentes longueurs d'onde. La notation 1 indique qu'il n'y a pas de modification de forme ou de taille, 2 indique de transformation de forme, 3 indique une réduction de taille (fragmentation).

D'après la fig. 1.29, les NPs irradiées par des impulsions laser de longueur d'onde 266 nm sont totalement vaporisées à des énergies plus faibles qu'à la longueur d'onde de 532 nm.

Werner *et al.* justifient l'efficacité de l'excitation des transitions interbandes sur les effets photothermiques par la diminution de la capacité calorifique de NPs d'or de 60 % par rapport à l'or massif¹¹¹.

Le second mécanisme de fragmentation des NPs proposé par Kamat *et al.*⁵² concerne principalement le régime femtoseconde. Selon ces auteurs, la fragmentation résulterait d'une explosion coulombienne des NPs selon le mécanisme décrit précédemment et dont la validité a été confirmée par Werner *et al.* nm⁹⁴.

2.3. Utilisation d'agents stabilisants

Dans la plupart des cas, les mécanismes de l'interaction laser-NPs conduisent à une distribution bimodale en taille grâce à la coalescence des NPs pendant l'irradiation laser. Pour aborder ce problème, plusieurs auteurs ont utilisé des agents stabilisants agissant sur le processus de coalescence et permettant ainsi l'obtention de petites NPs de distribution monodisperse. Mafuné *et al.* ont irradiés des suspensions colloïdales d'Ag constituées de NPs de diamètre 8 nm par des impulsions nanosecondes de longueur d'onde 532 nm en présence de SDS à concentrations variables^{115,116}. La fig. 1.30 montre les images METs et les distributions de tailles des NPs après exposition aux impulsions laser à différentes concentrations de SDS.

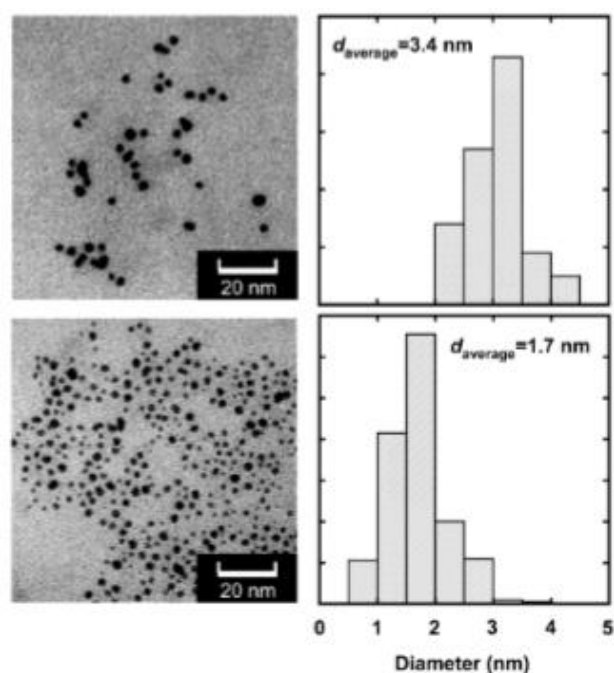


Fig. 1.30 : Images MET et distribution de taille pour des NPs produites après l’irradiation laser à la longueur d’onde 532 nm et à une fluence de $1000 \text{ mJ}/(\text{impulsion} \cdot \text{cm}^{-2})$ dans des solutions concentrées en SDS à 0.001 M (première image en haut) et 0.05 M (deuxième image)¹¹⁵.

La fig. 1.30 montre la diminution de la taille moyenne des NPs après l’irradiation laser en augmentant la concentration du SDS. En augmentant la concentration en SDS de la solution, le nombre de molécules de SDS sur les NPs augmente ce qui diminue la probabilité de coalescence et l’agrégation des NPs dans la solution. Besner *et al.* ont montré la réduction de taille drastique après l’irradiation laser (femtoseconde) en présence de dextran¹¹⁷.

Par ailleurs plusieurs articles font état de l’irradiation de solutions de chlorure d’or dans le but de synthétiser des NPs de petites tailles et de distributions étroites. Les auteurs combinent alors le mécanisme photochimique responsable de la croissance des NPs et le mécanisme photothermique responsable de la réduction de taille des NPs (fragmentation)^{110,118}. La fig. 1.31 montre la comparaison entre les mécanismes de réduction de taille conventionnelle et la méthode d’irradiation de chlorure d’or.

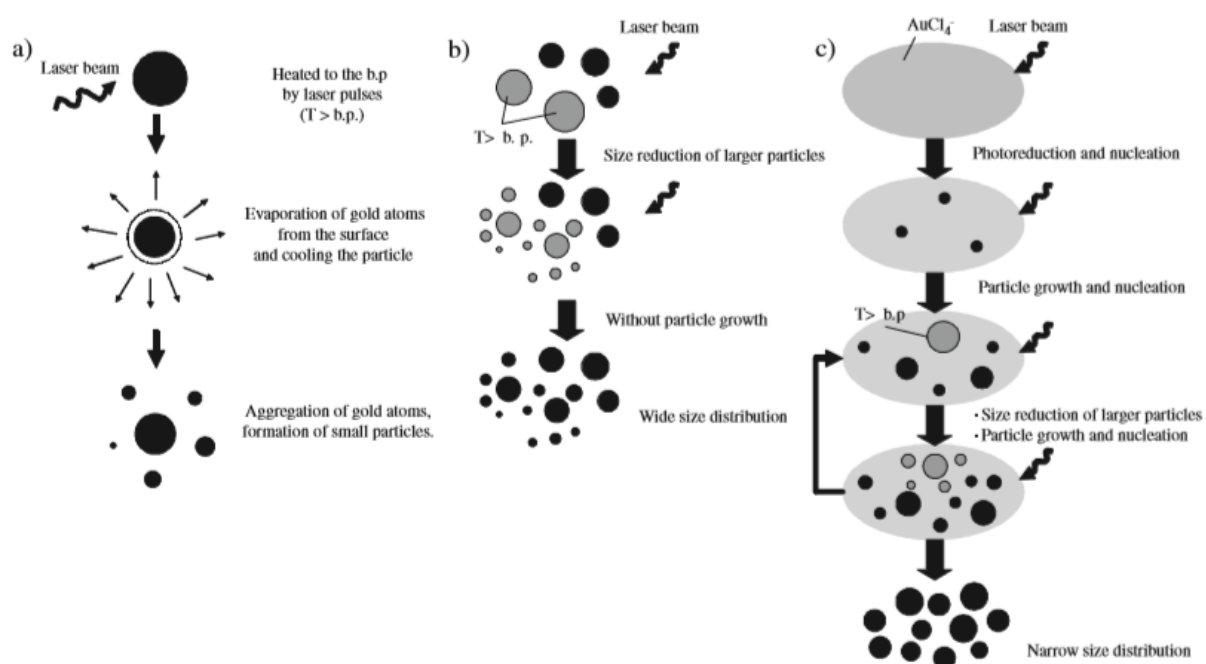


Fig. 1.31 : (a) Mécanisme de réduction de taille responsable de la formation d'une distribution de taille bimodale, (b) les NPs fragmentées ne croissent pas ce qui amène à une distribution très large, (c) combinaison entre la fragmentation et le mécanisme photochimique¹¹⁰.

Les mécanismes de réduction de taille conventionnels mènent à des distributions de taille larges. La vaporisation de la surface (fig. 1.31 a) des NPs produit une distribution bimodale de petites NPs et de NPs légèrement plus petites que les NPs initiales. La vaporisation totale des NPs (fig. 1.31 b) conduit à la formation des petites NPs tandis que certaines dont la température est restée inférieure à la température de vaporisation restent intactes. L'irradiation d'une solution de chlorure d'or provoque la croissance des NPs par le mécanisme photochimique jusqu'à un diamètre critique où la NP est totalement vaporisée. Les petites NPs résultantes peuvent alors croître pour atteindre un diamètre maximal contrôlé par la fluence laser.

Conclusion

Ce premier chapitre introduit l'état-de-l'art de l'ablation laser en milieu liquide (ALML). De par ses avantages et ses spécificités, l'élaboration de NPs par ALML est devenue

complémentaires aux méthodes de synthèse par voie chimique. Cependant, cette technique présente des inconvénients en terme de répétabilité, de reproductibilité, de rendement de synthèse et du contrôle de la forme et de taille des NPs synthétisées. Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons spécifiquement aux mécanismes d'ablation laser en milieu liquide et aux phénomènes d'interaction laser-NPs qui sont dominés par un processus thermique en régime nanoseconde. La compréhension de ces mécanismes nous amène à trouver des outils pour résoudre les inconvénients de l'ALML.

Références

1. E. Boisselier and D. Astruc, Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1759-1782.
2. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy and M. A. El-Sayed, The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2740–2779.
3. F. Frederix, J.-M. Friedt, K.-H. Choi, W. Laureyn, A. Campitelli, D. Mondelaers, G. Maes and G. Borghs, Biosensing based on light absorption of nanoscaled gold and silver particles, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 6894–6900.
4. M. M. Harper, K. S. McKeating and K. Faulds, Recent developments and future directions in SERS for bioanalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 5312-5328.
5. M. Lau, A. Ziefuss, T. Komossa and S. Barcikowski, Inclusion of supported gold nanoparticles into their semiconductor support, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 29311–29318.
6. P. Liu, Y. Liang, X. Lin, C. Wang and G. Yang, A general strategy to fabricate simple polyoxometalate nanostructures: electrochemistry-assisted laser ablation in liquid, *ACS Nano*, 2011, **5**, 4748–4755.
7. J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55-75.
8. G. Frens, Particle size and sol stability in metal colloids, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1972, **250**, 736–741.
9. G. Frens, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nat. Phys. Sci*, 1973, **241**, 20-23.
10. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system, *J Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, **0**, 801–802.
11. K. Araki, E. Mizuguchi, H. Tanaka and T. Ogawa, Preparation of Very Reactive Thiol-Protected Gold Nanoparticles: Revisiting the Brust-Schiffrin Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, **6**, 708–712.
12. P. J. G. Goulet and R. B. Lennox, New Insights into Brust–Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9582–9584.

13. L. Zhu, C. Zhang, C. Guo, X. Wang, P. Sun, D. Zhou, W. Chen and G. Xue, New Insight into Intermediate Precursors of Brust–Schiffrin Gold Nanoparticles Synthesis, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 11399–11404.
14. P.B. Johnson and R.W. Christy, Optical constant of the noble metals, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 4370–4379.
15. E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids, 1998.
16. P. Lorazo, L. J. Lewis and M. Meunier, Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 225502(1-4).
17. A. Miotello and R. Kelly, Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 3535–3537.
18. A. Miotello and R. Kelly, On the origin of the different velocity peaks of particles sputtered from surfaces by laser pulses or charged-particle beams, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **138–139**, 44–51.
19. P. Lorazo, L. J. Lewis and M. Meunier, Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 134108(1-22).
20. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 14186-14198.
21. T. Sakka, S. Iwanaga, Y. H. Ogata, A. Matsunawa and T. Takemoto, Laser ablation at solid–liquid interfaces: An approach from optical emission spectra, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8645–8653.
22. T. Sakka, K. Takatani, Y. H. Ogata and M. Mabuchi, Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms, *J. Phys. Appl. Phys.*, 2002, **35**, 65–73.
23. A. De Giacomo, A. De Bonis, M. Dell’Aglio, O. De Pascale, R. Gaudiuso, S. Orlando, A. Santagata, G. S. Senesi, F. Taccogna and R. Teghil, Laser Ablation of Graphite in Water in a Range of Pressure from 1 to 146 atm Using Single and Double Pulse Techniques for the Production of Carbon Nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 5123–5130.
24. K. K. Kim, M. Roy, H. Kwon, J. K. Song and S. M. Park, Laser ablation dynamics in liquid phase: The effects of magnetic field and electrolyte, *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**, 074302(1-7).
25. B. Kumar, D. Yadav and R. K. Thareja, Growth dynamics of nanoparticles in laser produced plasma in liquid ambient, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 074903(1-8).

26. G. Yang, Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.*, 2007, **52**, 648–698.
27. T. E. Itina, On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 5044–5048.
28. A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De Pascale and M. Capitelli, From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples, *Spectroc. Acta B*, 2007, **62**, 721–738.
29. J. Lam, J. Lombard, C. Dujardin, G. Ledoux, S. Merabia and D. Amans, Dynamical study of bubble expansion following laser ablation in liquids, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 074104(1-5).
30. J. Tomko, J. J. Naddeo, R. Jimenez, Y. Tan, M. Steiner, J. M. Fitz-Gerald, D. M. Bubb and S. M. O’Malley, Size and polydispersity trends found in gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 16327–16333.
31. S. Barcikowski and G. Compagnini, Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3022–3026.
32. P. Wagener, S. Ibrahimkutty, A. Menzel, A. Plech and S. Barcikowski, Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3068–3074.
33. R. Tanabe, T. T. P. Nguyen, T. Sugiura and Y. Ito, Bubble dynamics in metal nanoparticle formation by laser ablation in liquid studied through high-speed laser stroboscopic videography, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **351**, 327–331.
34. S. Kohsakowski, B. Gökce, R. Tanabe, P. Wagener, A. Plech, Y. Ito and S. Barcikowski, Target geometry and rigidity determines laser-induced cavitation bubble transport and nanoparticle productivity – a high-speed videography study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 16585–16593.
35. A. Menéndez-Manjón, B. N. Chichkov and S. Barcikowski, Influence of Water Temperature on the Hydrodynamic Diameter of Gold Nanoparticles from Laser Ablation, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2499–2504.
36. T. Tsuji, D.-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi and M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, 5224–5230.

37. S. Ibrahimkutty, P. Wagener, T. dos S. Rolo, D. Karpov, A. Menzel, T. Baumbach, S. Barcikowski and A. Plech, A hierarchical view on material formation during pulsed-laser synthesis of nanoparticles in liquid, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 16313.
38. S. Ibrahimkutty, P. Wagener, A. Menzel, A. Plech and S. Barcikowski, Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 103104(1-4).
39. S. Reich, P. Schönfeld, P. Wagener, A. Letzel, S. Ibrahimkutty, B. Gökce, S. Barcikowski, A. Menzel, T. dos Santos Rolo and A. Plech, Pulsed laser ablation in liquids: Impact of the bubble dynamics on particle formation, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2017, **489**, 106–113.
40. A. Baladi and R. Sarraf Mamoory, Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 7559–7564.
41. S. Kudryashov, A. Samokhvalov, A. Nastulyavichus, I. Saraeva, V. Mikhailovskii, A. Ionin and V. Veiko, Nanosecond-Laser Generation of Nanoparticles in Liquids: From Ablation through Bubble Dynamics to Nanoparticle Yield, *Materials*, 2019, **12**, 562-577.
42. T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura and M. Tsuji, Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II), *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, **145**, 201–207.
43. T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe and M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **202**, 80–85.
44. A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. E. Naciri and N. Chaoui, Interaction of a converging laser beam with a Ag colloidal solution during the ablation of a Ag target in water, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 215705(1-13).
45. V. Amendola and M. Meneghetti, Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4705-4710.
46. K. K. Kim, H. J. Kwon, S. K. Shin, J. K. Song and S. M. Park, Stability of uncapped gold nanoparticles produced by laser ablation in deionized water: The effect of post-irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **588**, 167–173.
47. Z. Swiatkowska-Warkocka, K. Koga, K. Kawaguchi, H. Wang, A. Pyatenko and N. Koshizaki, Pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles: a new synthesis route for

- the production of non-equilibrium bimetallic alloy submicrometer spheres, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 79–83.
48. Z. Yan and D. B. Chrisey, Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2012, **13**, 204–223.
49. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, Formation of Gold Nanonetworks and Small Gold Nanoparticles by Irradiation of Intense Pulsed Laser onto Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12589–12596.
50. F. Mafuné, Structure diagram of gold nanoparticles in solution under irradiation of UV pulse laser, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 133–137.
51. A. Takami, H. Kurita and S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1226–1232.
52. P. V. Kamat, M. Flumiani and G. V. Hartland, Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3123–3128.
53. S. Scaramuzza, M. Zerbetto and V. Amendola, Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Environment by Laser Ablation with Geometrically Confined Configurations: Insights To Improve Size Control and Productivity, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9453–9463.
54. M. I. Mendivil, S. Shaji, G. A. Castillo and B. Krishnan, Transmission electron microscopic studies on noble metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid, *Advances in Scientific Research and Education*, 2014, 11, 911-920.
55. N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar and N. A. Savastenko, Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 4439–4444.
56. A. Hamad, L. Li and Z. Liu, A comparison of the characteristics of nanosecond, picosecond and femtosecond lasers generated Ag, TiO₂ and Au nanoparticles in deionised water, *Appl. Phys. A*, 2015, **120**, 1247–1260.
57. A. Schwenke, P. Wagener, S. Nolte and S. Barcikowski, Influence of processing time on nanoparticle generation during picosecond-pulsed fundamental and second harmonic laser ablation of metals in tetrahydrofuran, *Appl. Phys. A*, 2011, **104**, 77–82.
58. T. Tsuji, T. Yahata, M. Yasutomo, K. Igawa, M. Tsuji, Y. Ishikawa and N. Koshizaki, Preparation and investigation of the formation mechanism of submicron-sized spherical particles of gold using laser ablation and laser irradiation in liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3099-3107.

59. A. Pyatenko, H. Wang and N. Koshizaki, Growth Mechanism of Monodisperse Spherical Particles under Nanosecond Pulsed Laser Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 4495–4500.
60. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7575–7577.
61. E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, P. Marsili, D. Scarpellini and F. Giammanco, Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths, *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 648-661.
62. B. N. Chichkov, C. Momma and S. Nolte, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A*, 1996, **63**, 109-115.
63. C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling and B. Wellegehausen, Short-pulse laser ablation of solid targets, *Opt. Commun.*, 1996, **129**, 134–142.
64. D. Perez, L. K. Béland, D. Deryng, L. J. Lewis and M. Meunier, Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 014108 (1-9).
65. L. V. Zhigilei, Z. Lin and D. S. Ivanov, Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11892–11906.
66. C. L. Sajti, R. Sattari, B. Chichkov and S. Barcikowski, Ablation efficiency of α -Al₂O₃ in liquid phase and ambient air by nanosecond laser irradiation, *Appl. Phys. A*, 2010, **100**, 203–206.
67. R. Intartaglia, K. Bagga and F. Brandi, Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield, *Opt. Express*, 2014, **22**, 3117-3127.
68. A. V. Kabashin and M. Meunier, Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 7941-7943.
69. W. T. Nichols, T. Sasaki and N. Koshizaki, Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 114912 (1-6).
70. R. Streubel, S. Barcikowski and B. Gökce, Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids, *Opt. Lett.*, 2016, **41**, 1486-1489.

71. P. Wagener, A. Schwenke, B. N. Chichkov and S. Barcikowski, Pulsed Laser Ablation of Zinc in Tetrahydrofuran: Bypassing the Cavitation Bubble, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7618–7625.
72. C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov and S. Barcikowski, Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2421–2427.
73. J.-P. Sylvestre, S. Poulin, A. V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier and J. H. T. Luong, Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16864–16869.
74. H. Muto, K. Yamada, K. Miyajima and F. Mafuné, Estimation of Surface Oxide on Surfactant-Free Gold Nanoparticles Laser-Ablated in Water, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17221–17226.
75. V. Amendola, S. Polizzi and M. Meneghetti, Laser Ablation Synthesis of Gold Nanoparticles in Organic Solvents, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7232–7237.
76. G. Compagnini, A. A. Scalisi and O. Puglisi, Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 7874–7877.
77. G. Cristoforetti, E. Pitzalis, R. Spiniello, R. Ishak, F. Giammanco, M. Muniz-Miranda and S. Caporali, Physico-chemical properties of Pd nanoparticles produced by Pulsed Laser Ablation in different organic solvents, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 3289–3297.
78. V. Amendola and M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3027–3046.
79. D. Werner, S. Hashimoto, T. Tomita, S. Matsuo and Y. Makita, Examination of Silver Nanoparticle Fabrication by Pulsed-Laser Ablation of Flakes in Primary Alcohols, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1321–1329.
80. G. Compagnini, A. A. Scalisi and O. Puglisi, Ablation of noble metals in liquids: a method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 2787–2791.
81. V. Amendola, S. Polizzi and M. Meneghetti, Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization, *Langmuir*, 2007, **23**, 6766–6770.
82. V. Amendola, G. A. Rizzi, S. Polizzi and M. Meneghetti, Synthesis of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Toluene: Quenching and Recovery of the Surface Plasmon Absorption, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 23125–23128.

83. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow and H. Sawabe, Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9111–9117.
84. M. A. Sobhan, M. J. Withford and E. M. Goldys, Enhanced Stability of Gold Colloids Produced by Femtosecond Laser Synthesis in Aqueous Solution of CTAB, *Langmuir*, 2010, **26**, 3156–3159.
85. V. Amendola and M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 3805.
86. M. A. Sobhan, M. Ams, M. J. Withford and E. M. Goldys, Ultrafast laser ablative generation of gold nanoparticles: the influence of pulse energy, repetition frequency and spot size, *J. Nanopart. Res.*, 2010, **12**, 2831–2842.
87. A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura and M. Suzuki, Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water, *Appl. Phys. A*, 2004, **79**, 803–806.
88. Y.-H. Chen and C.-S. Yeh, Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, **197**, 133–139.
89. M. Prochazka, P. Mojzes, J. Stepanek, B. Vlckova, and P. Turpin, Probing Applications of Laser-Ablated Ag Colloids in SERS Spectroscopy: Improvement of Ablation Procedure and SERS Spectral Testing, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 5103-5108
90. S. Barcikowski, A. Menéndez-Manjón, B. Chichkov, M. Brikas and G. Račiukaitis, Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 083113 (1-13).
91. G. C. Messina, P. Wagener, R. Streubel, A. De Giacomo, A. Santagata, G. Compagnini and S. Barcikowski, Pulsed laser ablation of a continuously-fed wire in liquid flow for high-yield production of silver nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3093–3098.
92. S. Kohsakowski, B. Gökce, R. Tanabe, P. Wagener, A. Plech, Y. Ito and S. Barcikowski, Target geometry and rigidity determines laser-induced cavitation bubble transport and nanoparticle productivity – a high-speed videography study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 16585–16593.
93. A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, A. Santagata, R. Gaudiuso, O. De Pascale, P. Wagener, G. C. Messina, G. Compagnini and S. Barcikowski, Cavitation dynamics of

- laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production, *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**, 3083–3092.
94. D. Werner, A. Furube, T. Okamoto and S. Hashimoto, Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump–Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8503–8512.
95. G. V. Hartland, Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3858–3887.
96. T. S. Ahmadi, S. L. Logunov and M. A. El-Sayed, Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 8053–8056.
97. M. Gordel, J. Olesiak-Banska, K. Matczyszyn, C. Nogues, M. Buckle and M. Samoc, Post-synthesis reshaping of gold nanorods using a femtosecond laser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 71–78.
98. S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, How Does a Gold Nanorod Melt?, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7867–7870.
99. S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6152–6163.
100. A. Pyatenko, M. Yamaguchi and M. Suzuki, Synthesis of Spherical Silver Nanoparticles with Controllable Sizes in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 7910–7917.
101. S. Inasawa, M. Sugiyama and Y. Yamaguchi, Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point: The Effect of Surface Melting, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3104–3111.
102. P. Zijlstra, J. W. M. Chon and M. Gu, White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 5915–5921.
103. S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai and C. R. C. Wang, The Shape Transition of Gold Nanorods, *Langmuir*, 1999, **15**, 701–709.
104. S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 1165–1170.

105. R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J. M. Penisson and A. Bourret, Surface melting enhanced by curvature effects, *Surf. Sci.*, 1994, **303**, 231–246.
106. K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang and D. Meisel, Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2312–2317.
107. K. K. Nanda, Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model, *Pramana - J. Phys.*, 2009, **72**, 617–628.
108. Ph. Buffat, J-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 2287-2298
109. S. Inasawa, M. Sugiyama and Y. Yamaguchi, Bimodal Size Distribution of Gold Nanoparticles under Picosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9404–9410.
110. S. Inasawa, M. Sugiyama and S. Koda, Size Controlled Formation of Gold Nanoparticles Using Photochemical Growth and Photothermal Size Reduction by 308 nm Laser Pulses, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**, 6705–6712.
111. D. Werner, S. Hashimoto and T. Uwada, Remarkable Photothermal Effect of Interband Excitation on Nanosecond Laser-Induced Reshaping and Size Reduction of Pseudospherical Gold Nanoparticles in Aqueous Solution, *Langmuir*, 2010, **26**, 9956–9963.
112. S. Inasawa, M. Sugiyama, S. Noda and Y. Yamaguchi, Spectroscopic Study of Laser-Induced Phase Transition of Gold Nanoparticles on Nanosecond Time Scales and Longer, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3114–3119.
113. D. Werner, T. Ueki and S. Hashimoto, Methodological Improvement in Pulsed Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles by Applying High Pressure, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5482–5491.
114. D. Werner and S. Hashimoto, Controlling the Pulsed-Laser-Induced Size Reduction of Au and Ag Nanoparticles via Changes in the External Pressure, Laser Intensity, and Excitation Wavelength, *Langmuir*, 2013, **29**, 1295–1302.
115. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 8555–8561.
116. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9050–9056.

117. S. Besner, A. V. Kabashin and M. Meunier, Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 233122 (1-3).
118. C. J. Rodrigues, J. A. Bobb, M. G. John, S. P. Fisenko, M. S. El-Shall and K. M. Tibbetts, Nucleation and growth of gold nanoparticles initiated by nanosecond and femtosecond laser irradiation of aqueous $[\text{AuCl}_4]^-$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 28465–28475.

**Chapitre II : Méthodes numériques de modélisation
des propriétés optiques et thermiques des NPs
métalliques**

Introduction

Les suspensions colloïdales constituées de nanoparticules d'or (NPs) présentent des propriétés optiques remarquables issues de l'oscillation collective des électrons de conduction des NPs. Ce phénomène, appelé résonance plasmon, se traduit par l'émergence de bandes dans le spectre d'absorption des suspensions. Les caractéristiques de ces bandes dépendent directement de la taille et de la morphologie des NPs^{1,2}. De nombreuses applications mettent à profit ces propriétés optiques ajustables telles que le traitement par hyperthermie de tumeur³⁻⁵, les capteurs à effet SERS⁶ ou les filtres optiques⁷. Cependant, ces applications nécessitent un contrôle fin de la morphologie des NPs soit pendant leur synthèse, soit lors d'un traitement post-synthèse. Parmi les traitements post-synthèse les plus efficaces, l'exposition des suspensions colloïdales à un faisceau laser pulsé en régime nanoseconde permet de modifier la distribution de taille et de forme des NPs⁸⁻¹⁰. Ce procédé repose sur les transitions de phase des NPs provoquées par l'absorption du faisceau incident⁸. Disposer d'un modèle permettant de décrire l'interaction laser NPs représente donc un enjeu majeur pour le contrôle de la morphologie des NPs. Ce type de modèle repose sur deux aspects. Le premier consiste à modéliser les propriétés optiques d'une NPs métalliques. Le second concerne la modélisation de l'évolution de la température de la NP pendant son exposition à un faisceau laser pulsé.

Ce chapitre a pour objectif d'introduire l'ensemble des outils de modélisation qui nous seront nécessaires dans la suite de ce manuscrit. Dans une première section, nous présenterons différentes approches de modélisation optique permettant d'apprécier l'influence de la taille, de forme et de l'orientation des NPs sur leurs résonances plasmons. La plus connue, la théorie de Mie, est basée sur la résolution analytique des équations de Maxwell pour des NPs sphériques. Pour des géométries plus complexes, des méthodes numériques doivent être utilisées telles que la méthode des éléments finis de surface (BEM)¹¹⁻¹³, l'approximation des dipôles discrets (DDA)¹⁴ ou la méthode des différences finies dans le domaine temporel¹⁵ (FDTD).

La seconde partie de ce chapitre est consacrée au modèle de Takami modifié (MTM). Ce modèle décrit les processus de fragmentation et de remodelage des NPs provoqués par une exposition à un faisceau laser pulsé en régime nanoseconde.

1. Propriétés optiques des NPs d'or

1.1. Fonction diélectrique de l'or massif

L'or est un métal noble de structure cristalline cubique à faces centrées possédant 79 électrons. Les électrons des couches externes se répartissent majoritairement suivant une orbitale d complètement remplie. Ces électrons sont les électrons de valence. L'orbitale hybride $s-p$ ¹⁶ ne contient, quant à elle, qu'un seul électron, appelé électron de conduction.

Deux types de transitions électroniques coexistent :

- les transitions intra-bandes qui correspondent au passage des électrons de conduction d'un niveau occupé de la bande $s-p$ vers un niveau électronique supérieur vide de cette même bande.

- les transitions inter-bandes qui correspondent au transfert des électrons de la bande de valence d vers un niveau vide de la bande de conduction $s-p$. Ces transitions sont uniquement observées lorsque l'énergie des photons est supérieure à 2.5 eV. Ce seuil de transitions interbandes correspond à la différence d'énergie entre le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons dans la bande de valence et le niveau de Fermi de l'or.

Par conséquent, la fonction diélectrique (ϵ) de l'or massif, représentée sur la fig. 2.1, peut s'écrire comme une somme de deux contributions¹⁷ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{intra}(\omega) + \epsilon_{inter}(\omega), \quad (2.1)$$

avec ω l'énergie des photons. $\epsilon_{intra}(\omega)$ et $\epsilon_{inter}(\omega)$ décrivent respectivement les contributions intra-bandes et inter-bandes de la fonction diélectrique.

La fonction diélectrique de l'or massif¹⁷ est représentée sur la fig. 2.1. La partie réelle de la fonction diélectrique de l'or devient négative pour des énergies inférieures au seuil des transitions interbandes. Ce comportement, associé aux transitions intrabandes, s'accompagne d'une augmentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or lorsque l'énergie diminue. Comme l'illustre la fig. 2.1, ces variations sont décrites par le modèle de Drude¹⁸.

Ce modèle considère l'or comme un réseau ionique enveloppé d'un nuage d'électrons libres indépendants. Les électrons sont uniquement soumis à la force de Lorentz et à une force de frottement causée par les collisions électroniques. Par conséquent, ϵ_{intra} s'écrit sous la forme suivante :

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)}, \quad (2.2)$$

avec $\Gamma_0 = 70$ meV le coefficient d'amortissement et $\omega_p = 9.03$ eV la fréquence plasma des électrons de conduction.

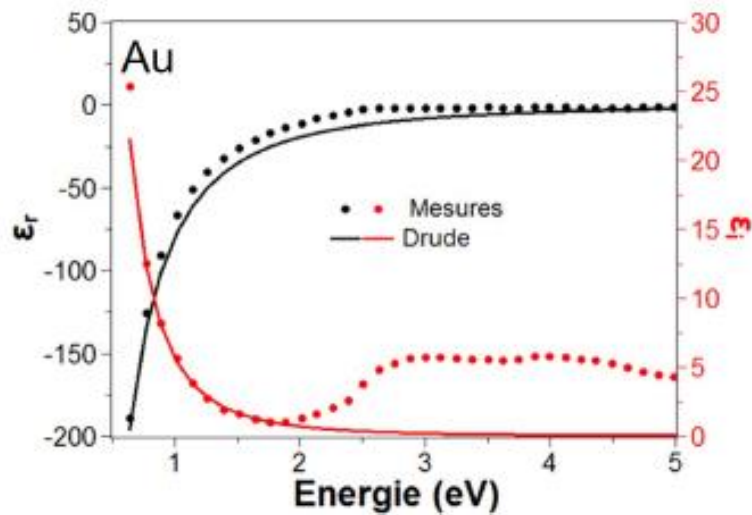


Fig. 2.1 : Comparaison entre la fonction diélectrique de l'or tabulée par Johnson¹⁷ et celle simulée grâce au modèle de Drude¹⁸.

Pour des énergies supérieures au seuil des transitions interbandes, le modèle de Drude ne reproduit pas la fonction diélectrique de l'or massif. Dans ce cas, la contribution associée aux transitions interbandes devient non négligeable. La partie imaginaire augmente jusqu'à devenir quasiment constante pour des énergies supérieures à 3 eV.

1.2. Fonction diélectrique des NPs d'or

Des effets de confinement apparaissent lorsque la taille des NPs devient négligeable devant le libre parcours moyen des électrons de conduction de l'or massif. Ce dernier est limité par les collisions des électrons de conduction sur la surface de la NP. Par conséquent, la fonction diélectrique des NPs d'or diffère de celle du matériau massif. Pour des NPs de rayon supérieur à 1 nm, seule la contribution des transitions intrabandes est affectée¹⁹. Les effets de confinement sont alors pris en compte en introduisant un terme correctif dans le modèle de Drude¹⁹:

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega \left(\omega + i \left(\Gamma_0 + \frac{v_f}{R} \right) \right)}, \quad (2.3)$$

avec $v_f = 1.40 \text{ nm} \cdot \text{fs}^{-1}$ la vitesse de Fermi des électrons de conduction de la NP. En pratique, ces effets de confinement sont observés pour des rayons de NPs inférieurs à 5 nm²⁰.

1.3. Modélisation des propriétés plasmoniques des NPs d'or sphériques

1.3.1. Propriétés optiques d'une NP sphérique : la théorie de Mie

Une approche rigoureuse a été proposée par Gustav Mie²¹, pour décrire l'interaction d'une onde électromagnétique avec une NP sphérique isolée de rayon R. L'atténuation du faisceau incident est caractérisée par trois grandeurs physiques : les sections efficaces d'absorption (σ_{abs}), de diffusion (σ_{dif}) et d'extinction (σ_{ext}). Les deux premières grandeurs représentent le rapport entre les puissances absorbée ou diffusée par la NP et l'intensité du faisceau

incident. La section efficace d'extinction quantifie l'ensemble des pertes par absorption et par diffusion. Elle est donnée par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif}. \quad (2.4)$$

Le champ diffusé par la NP peut-être décomposé sur la base d'harmoniques sphériques. Les sections efficaces de diffusion et d'extinction peuvent s'écrire sous la forme d'une somme infinie de polynômes associés aux contributions multipolaires électriques et magnétiques du champ rayonné par la NP :

$$\sigma_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.5)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) Re(a_n + b_n), \quad (2.6)$$

avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. a_n et b_n sont les coefficients de Mie²² définis par:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (2.7)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (2.8)$$

avec $x = kR$ et $m = \sqrt{\varepsilon_{NP}/\varepsilon_m}$. ε_{NP} est la fonction diélectrique des NPs calculée en combinant les équations (2.1), (2.2) et (2.3). ε_m est la fonction diélectrique de la matrice. Par la suite, la matrice choisie est de l'eau dont l'indice de réfraction est extrait de Palik. ψ_n et ξ_n sont les fonctions de Ricatti-Bessel d'ordre n .

La fig. 2.2 illustre la dépendance entre la taille d'une NP d'or et sa section efficace d'extinction simulée par la théorie de Mie. Pour un rayon de NPs inférieures à 80 nm, la

section efficace d'extinction des NPs présente une seule bande centrée autour de 3.2 eV. Cette bande est attribuée au mode de résonance plasmon dipolaire des NPs. Le mode dipolaire est prépondérant dans le cas des NPs de taille négligeable devant la longueur d'onde car l'analogie avec un dipôle oscillant est très pertinente. Dans l'approche dipolaire, la section efficace d'extinction est définie par:

$$\sigma_{ext} = 3V \varepsilon_m^2 \frac{\omega}{c} \frac{3\varepsilon_{iNP}}{(\varepsilon_{rNP} + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_{iNP})^2}, \quad (2.9)$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide, ε_{rNP} et ε_{iNP} les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la NP. L'énergie de la résonance plasmon (ω_r) est donnée par la condition de Fröhlich :

$$\varepsilon_{NP}(\omega_r) + 2\varepsilon_m(\omega_r) = 0. \quad (2.10)$$

Le phénomène de résonance plasmon nécessite donc que la fonction diélectrique des NPs soit de signe opposé à celle de la matrice. Cette condition est remplie pour des NPs d'or inclus dans une matrice diélectrique. Comme le montre la fig. 2.2, la bande de résonance plasmon d'une NP d'or sphérique se décale progressivement vers le rouge au fur et à mesure que le rayon augmente. Ce décalage est lié aux effets dynamiques provoqués par les inhomogénéités spatiales du champ électromagnétique à l'intérieur des NPs. Pour des rayons supérieurs à 80 nm, les spectres montrent plusieurs bandes associées aux modes de résonances plasmons multipolaires. Le nombre de modes de résonance plasmon croît avec le rayon de la NP.

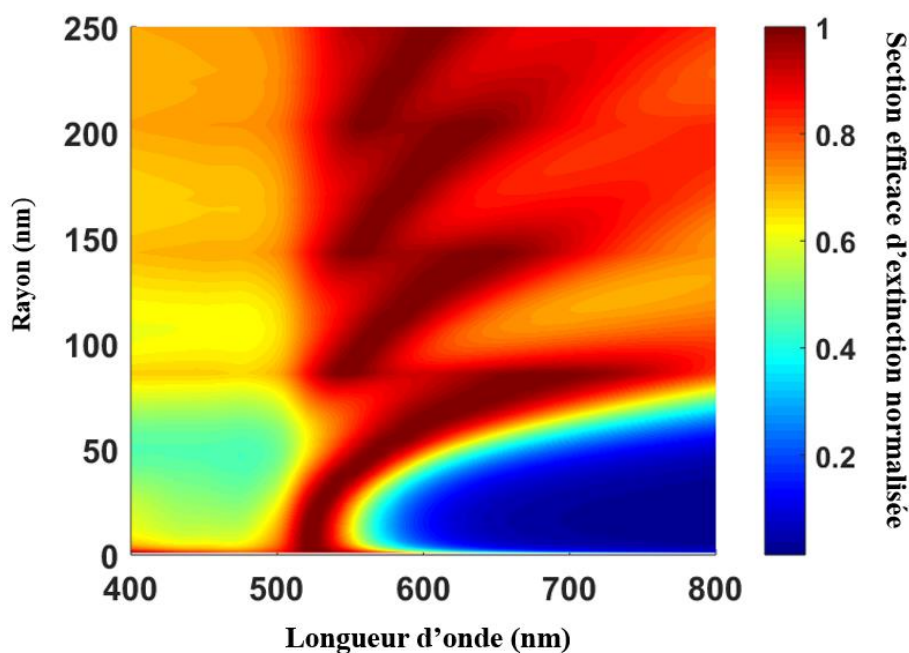


Fig. 2.2 : Influence du rayon d'une NP d'or sphérique dans de l'eau sur la section efficace d'extinction normalisée. Les simulations sont réalisées à partir de la théorie de Mie.

La théorie de Mie permet donc de décrire la réponse plasmonique d'une NP sphérique isolée. Elle met en évidence la relation entre le rayon et les propriétés optiques de la NP sphérique.

1.3.2. Propriétés optiques d'un ensemble de NPs sphériques

Les NPs d'or sphériques en suspension colloïdale présentent inéluctablement des distributions de taille. L'enjeu est donc d'adapter la théorie de Mie pour étudier les propriétés optiques de ces suspensions. Nous avons apporté une modification à cette théorie permettant ainsi de tenir compte de la distribution de taille des NPs sphériques.

Des mesures ellipsométriques ont montré que la fraction volumique en NPs d'or dans ces suspensions est de l'ordre de 10^{-6} ²³. Cette valeur est suffisamment faible pour négliger les interactions interparticules. Par conséquent, le coefficient d'extinction des suspensions colloïdales peut être calculé, pour chaque longueur d'onde λ , en sommant les contributions de chacune des NPs :

$$\alpha(\lambda) = \sum_{i=1}^{i_{max}} N(R_i) \sigma_{ext}(R_i, \lambda), \quad (2.11)$$

avec $R_i = i\Delta R$. ΔR est le pas d'échantillonnage des rayons des NPs. $N(R_i)$ est la concentration en NPs dont le rayon appartient à l'intervalle $\left[\frac{R_{i-1}+R_i}{2}, \frac{R_i+R_{i+1}}{2}\right]$. σ_{ext} est la section efficace d'extinction des NPs calculée à partir de l'équation (2.6). L'équation (2.11) est valide si la condition suivante est respectée : ΔR doit être suffisamment faible pour que la section efficace d'extinction σ_{ext} puisse être considérée comme constante dans chacun des intervalles de rayon.

L'équation 2.11 peut se récrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = AX, \quad (2.12)$$

$$\text{avec } Y = \begin{pmatrix} \alpha(\lambda_1) \\ \vdots \\ \alpha(\lambda_m) \end{pmatrix}, A = \begin{pmatrix} \sigma_{ext}(\lambda_1, R_1) & \cdots & \sigma_{ext}(\lambda_1, R_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{ext}(\lambda_m, R_1) & \cdots & \sigma_{ext}(\lambda_m, R_n) \end{pmatrix} \text{ et } X = \begin{pmatrix} N(R_1) \\ \vdots \\ N(R_n) \end{pmatrix}.$$

La matrice A décrit la réponse optique de chaque NP. Les vecteurs X et Y représentent respectivement la distribution de concentration en NPs et le spectre d'extinction de la suspension colloïdale.

Ce modèle permet d'évaluer l'impact d'une distribution de taille des NPs sur les spectres d'extinction des suspensions colloïdales. En introduisant la distribution de taille gaussienne décrite par l'équation 2.13 dans l'équation 2.12, il est possible de simuler des spectres d'extinction pour différents rayons moyens (R_{moy}) de NPs ou pour différents écarts types (σ).

$$X = e^{-\frac{(R-R_{moy})^2}{2\sigma^2}} \quad (2.13)$$

Afin de visualiser l'effet de la taille et de la distribution de taille sur les spectres d'extinction, nous avons représenté sur les figures 2.3 et 2.4 des simulations basées sur l'équation 2.12 concernant les réponses optiques des NPs d'or dans une solution d'eau.

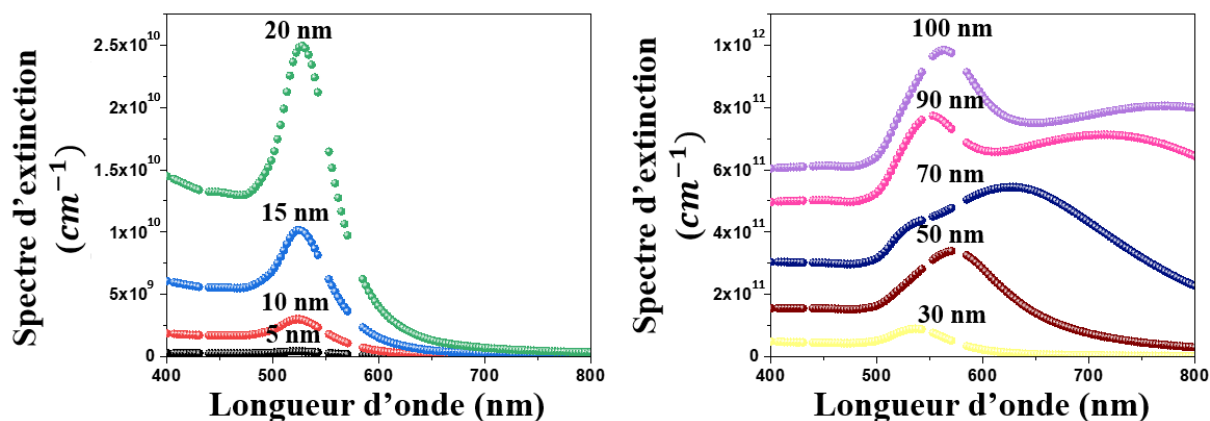


Fig. 2.3 : Coefficients d'extinction de NPs d'or dispersées dans de l'eau pour différentes valeurs de rayon moyen R_{moy} des NPs. La distribution est considérée comme monomodale ($\sigma = 1$) ; la concentration en NPs est de 10^{-9} nm^3 .

La fig. 2.3 montre que l'amplitude des spectres d'extinction augmente avec le rayon moyen des NPs. En effet, les sections efficaces d'absorption et de diffusion des NPs sont respectivement proportionnelles au volume et au carré du volume des NPs. Dans la gamme spectrale 400 nm-500 nm, le coefficient d'extinction est relativement constant et est dominé par les transitions interbandes des NP d'or. Les effets plasmoniques ne sont observés qu'à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm. En effet, pour les NPs de rayon inférieur à 30 nm, les spectres d'extinction présentent une bande centrée à 525 nm attribuée au mode plasmon dipolaire des NPs. Cette bande de résonance plasmon se décale progressivement vers le rouge et s'élargit pour un rayon moyen NP supérieur à 20 nm. Ces variations spectrales sont attribuées aux effets dynamiques et à l'amortissement par rayonnement qui proviennent de la non-uniformité du champ électrique à l'intérieur des NPs de grandes tailles. Pour les NPs de rayon supérieur à 70 nm, une autre bande est observée. Cette bande, attribuée au mode de résonance plasmon quadripolaire des NPs, se décale progressivement vers le rouge de 530 nm à 565 nm à mesure que le rayon des NPs augmente de 70 nm à 100 nm. Ces résultats confirment bien que les spectres d'extinction sont sensibles à la taille des NPs.

Nous avons également évalué l'impact de la polydispersité des NPs sur les spectres d'extinction des suspensions en les simulant pour une population de NPs possédant une distribution de taille gaussienne. Le rayon moyen et la concentration des NPs sont respectivement de 60 nm et 10^{-9} nm^3 . Comme le montre la fig. 2.4, l'augmentation de l'écart-

type de la distribution de taille des NPs induit un élargissement in-homogène de la bande de résonance plasmon. En raison de la contribution plus élevée des NPs de tailles plus grandes, cet élargissement est plus prononcé pour une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde du plasmon. Par conséquent, la symétrie de la bande de résonance plasmon donne quelques indications concernant la polydispersité des NPs. L'amplitude de la bande plasmon diminue légèrement tandis que sa position est légèrement décalée vers le bleu à mesure que l'écart type augmente. Il en résulte alors de cette étude que la longueur d'onde du plasmon est bien plus sensible à la taille moyenne des NPs sphériques qu'à leur polydispersité.

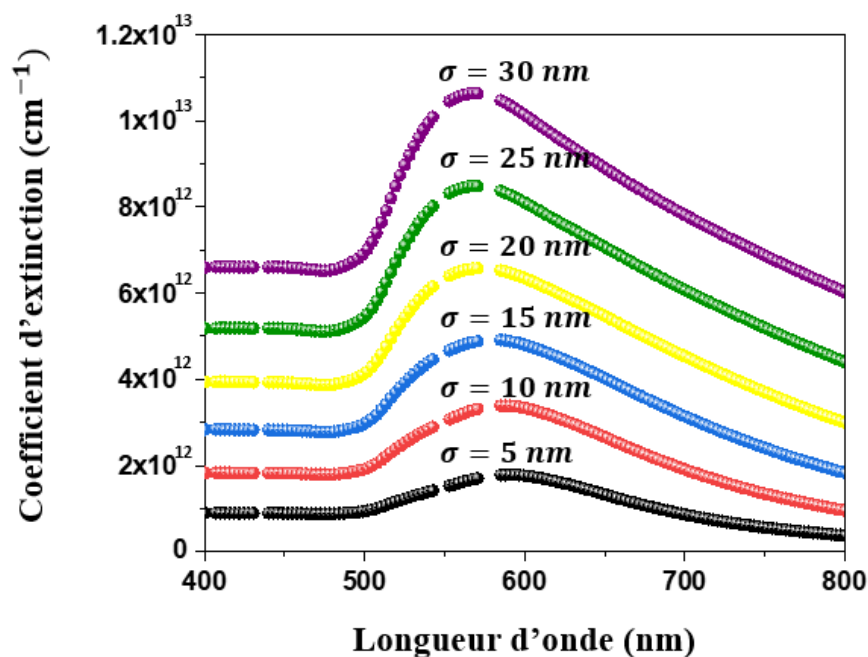


Fig. 2.4 : Coefficients d'extinction de NPs d'or dispersées dans de l'eau simulés pour différentes valeurs d'écart-type (σ) de la distribution de taille. Les calculs ont été effectués pour un rayon moyen R_{moy} des NPs égale à 60 nm et une concentration en NPs de 10^{-9} nm^3 .

1.4. Propriétés optiques de NPs de forme complexe

Au cours de ce travail de thèse, nous sommes amenés à analyser des nanoparticules non sphériques pour lesquelles la théorie de Mie n'est plus valable. Nous avons alors fait appel à d'autres approches numériques. En effet, la modélisation des propriétés optiques d'une NP de

forme complexe repose essentiellement sur des méthodes numériques. Les plus utilisées dans le cas des NPs d'or sont :

- La DDA (Discrete Dipole Approximation). La NP est modélisée comme un ensemble de dipôles localisés dans un réseau régulier. Les dipôles interagissent entre eux par le biais de l'interaction dipolaires. La DDA transforme donc le problème de la résolution des équations de Maxwell pour un système arbitraire en l'étude du couplage d'une collection de dipôles. Le nombre de dipôles nécessaire est proportionnel au volume V de la NP. Le temps de calcul est quant à lui proportionnel à V^3 ^{14,24}.
- La FDTD (Finite Difference Time Domain). La FDTD est une approche basée sur la discrétisation dans le temps et l'espace des équations différentielles de Maxwell. Elle permet de calculer, par un processus itératif¹⁵, l'évolution du champ électromagnétique à chaque instant et chaque point de l'espace. Pour appliquer cette méthode, la NP ainsi que le milieu ambiant doivent être discrétisés. Le temps de calcul est ici proportionnel au volume du système.
- BEM (Boundary Element Method). La BEM est basée sur la discrétisation de la surface de la NP. Les densités de charge et de courant pour chaque élément de surface sont ensuite calculées par le biais de la fonction de Green. Le nombre de dipôles nécessaire est proportionnel à $V^{2/3}$. Le temps de calcul est quant à lui proportionnel à V^2 ^{12,13}.

La comparaison des performances de ces 3 méthodes nous a incité à utiliser exclusivement la BEM pour simuler les propriétés optiques d'une NP isolée de forme complexe. Cette technique sera donc décrite dans la section suivante.

1.4.1. La BEM: Boundary Element Method

Nous avons utilisé l'outil numérique MNPBEM (Metallic Nanoparticle Boundary Element Method)¹¹⁻¹³ publié en accès libre sous forme d'une Toolbox Matlab pour calculer les propriétés optiques d'une NP métallique de forme complexe. Cette méthode est basée sur la discrétisation de la surface de la NP. La densité surfacique de charge et la densité de courant de chaque élément de surface sont calculées par le biais de la fonction Green. Nous détaillons, dans ce qui suit, les principales étapes de cette méthode.

Rappelons d'abord les équations de Maxwell :

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho, \quad (2.14)$$

$$\nabla \times \vec{H} + ik\vec{D} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}, \quad (2.15)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \vec{E} - ik\vec{B} = 0. \quad (2.17)$$

Où \vec{E} est le champs électrique, \vec{D} est le vecteur d'induction électrique, \vec{B} est le vecteur de champs magnétique, \vec{H} est le vecteur d'induction magnétique, ρ et \vec{j} sont respectivement, les densités de charges et de courant. k représente la norme du vecteur d'onde.

D'après les expressions (2.16) et (2.17), les champs électrique et magnétique peuvent s'écrire en fonction du potentiel scalaire φ et du potentiel vecteur \vec{A} :

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad (2.18)$$

$$\vec{E} = ik\vec{A} - \nabla\varphi. \quad (2.19)$$

D'après la condition de jauge de Lorentz, en prenant une densité de charge nulle, la divergence du champ électrique s'annule. Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$ik\nabla \cdot \vec{A} - \nabla^2\varphi = 0. \quad (2.20)$$

Pour que l'équation (2.20) vérifie l'équation d'Alembert, nous devons imposer la condition suivante :

$$\nabla \cdot \vec{A} = ik\varepsilon\mu\varphi. \quad (2.21)$$

ε et μ sont respectivement la fonction diélectrique et la perméabilité magnétique. En introduisant les équations (2.18), (2.19) et (2.21) dans les deux premières équations de Maxwell (2.14 et 2.15), nous aboutissons aux équations de Helmholtz pour les potentiels :

$$(\nabla^2 + K^2\varepsilon\mu)\varphi = -4\pi\left(\frac{\rho}{\varepsilon} + \sigma_s\right), \quad (2.22)$$

$$(\nabla^2 + K^2\varepsilon\mu)\vec{A} = -\frac{4\pi}{c}(\mu\vec{j} + \vec{m}), \quad (2.23)$$

avec

$$\vec{\sigma}_s = \frac{1}{4\pi}\vec{D} \cdot \nabla\left(\frac{1}{\varepsilon}\right), \quad (2.24)$$

et

$$\vec{m} = -\frac{1}{4\pi}\left(i\omega\varphi\nabla(\varepsilon\mu) + c\vec{H} \times \nabla(\mu)\right). \quad (2.25)$$

Ces expressions sont valables quel que soit la variation spatiale de la fonction diélectrique ε et de perméabilité μ . $\vec{\sigma}_s$ et \vec{m} sont respectivement les densités surfaciques de charge et de courant. Elles sont non nulles uniquement à l'interface entre la NP et le milieu hôte. En appliquant la fonction de Green, les équations (2.22) et (2.23) peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\varphi(r) = \varphi^{ext}(r) + \int_{S_j} ds G_j(|r-s|) \vec{\sigma}_j(s), \quad (2.26)$$

$$A(r) = A^{ext}(r) + \int_{S_j} ds G_j(|r - s|) \vec{m}_j(s), \quad (2.27)$$

où $G_j(r)$ est la fonction de green :

$$G_j(r) = \frac{e^{ik_j r}}{r}. \quad (2.28)$$

La notation $j=1,2$ concerne les deux milieux : la nanoparticule et la matrice.

Dans chacune des équations (2.26) et (2.27), le premier terme décrit la contribution du champ extérieur appliqué, tandis que le second terme correspond à la contribution de la surface de séparation entre les deux milieux. Il suffit donc de connaître σ_j et m_j pour calculer les champs en tout point de l'espace. Ces densités surfaciques sont définies de manière séparée de chaque côté de l'interface $j=1,2$ et peuvent alors être calculées en appliquant les conditions limites du champ électromagnétique entre les milieux 1 et 2¹².

La dernière étape de la méthode BEM consiste à discrétiser la surface de la NP et à réécrire les équations (2.26) et (2.27) sous la forme d'une somme discrète. Chaque élément de surface a ses propres densités de charge et de courant. En appliquant les conditions limites, nous obtenons un système d'équations qui décrit les densités de charge et de courant de chaque élément de surface.

Des exemples de cette méthode pour la simulation des spectres d'extinction de NPs d'or de différentes formes dans une matrice d'indice de réfraction 1.43 sont donnés sur la fig. 2.5. La technique BEM a prouvé son efficacité en reproduisant des résultats expérimentaux avec des temps de calculs inférieurs aux autres méthodes. La comparaison avec les spectres expérimentaux montre que la méthode BEM décrit correctement les positions des bandes de résonance plasmon pour différentes formes géométriques de nanoparticule. Contrairement aux NPs sphériques, la fig. 2.5 révèle que les nanobâtonnets d'or présentent deux modes de résonance plasmon. Ce résultat traduit la levée partielle de la dégénérescence des modes de résonance plasmon pour des NPs anisotropes. Le mode situé autour de 520 nm, appelé mode transversal, est quasiment indépendant du rapport d'aspect des nanobâtonnets. Le mode situé à plus haute longueur d'onde (autour de 600 nm), appelé mode longitudinal, se décale

progressivement vers le rouge au fur et à mesure que le rapport d'aspect des nanobâtonnets décroît.

Même si la BEM reproduit bien les positions expérimentales des bandes de résonance plasmon des NPs d'or, la largeur et l'amplitude des bandes de résonance plasmon simulées par la BEM pour une seule NP diffèrent de celles mesurées pour un ensemble des NPs. En effet, la largeur des bandes de résonance plasmon est sous-estimée tandis que l'amplitude est surestimée. Ces différences proviennent des distributions de forme des NPs dans les suspensions colloïdales.

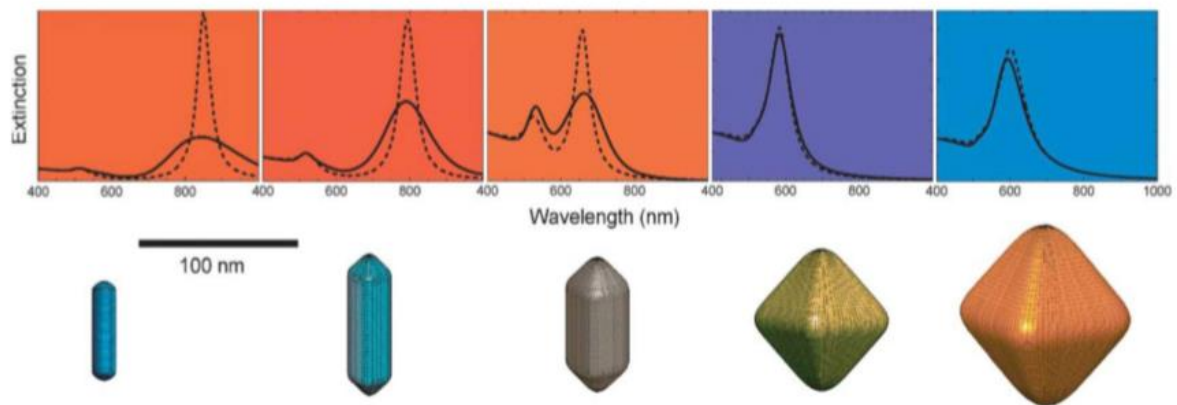


Fig. 2.5 : Comparaison entre les spectres d'extinction simulés par la méthode BEM (lignes pointillées) et mesurés (lignes continues) pour des suspensions colloïdales constituées de NPs d'or, l'indice de la matrice est 1.43²⁵.

Afin de prendre en compte ces distributions, il faudrait simuler la section efficace d'extinction de chaque NP. Cependant, la BEM nécessite des capacités informatiques et des temps de calcul trop élevés pour effectuer de tels calculs.

Récemment notre groupe de recherche a proposé un modèle qui intègre la problématique de la distribution de forme²⁶. Ce modèle basé sur la théorie des milieux effectifs, appelé SDEMT (Shape Distributed Effective Medium Theory), est développé dans ce qui suit.

1.4.2. Propriétés optiques d'un ensemble de NPs ellipsoïdales distribuées en forme

Les théories des milieux effectifs permettent de décrire les propriétés optiques d'un ensemble de NPs dans une matrice^{22,27-29}. Ces théories considèrent les milieux nanocomposites comme homogènes à l'échelle macroscopique et décrits par une fonction diélectrique effective. La plus connue, la théorie de Maxwell Garnett²⁸, modélise les propriétés optiques d'un ensemble de NPs sphériques de taille inférieure à la longueur d'onde. Une nouvelle théorie des milieux effectifs a été développée par notre équipe pour décrire les propriétés optiques d'un matériau nanocomposite constitué de NPs distribuées en forme. Ce modèle, nommé SDEMT (shape distributed effective medium theory), considère un ensemble de NPs métalliques ellipsoïdales distribuées en forme et orientées aléatoirement dans une matrice de fonction diélectrique ϵ_m . L'illustration du modèle est donnée sur la fig. 2.6.

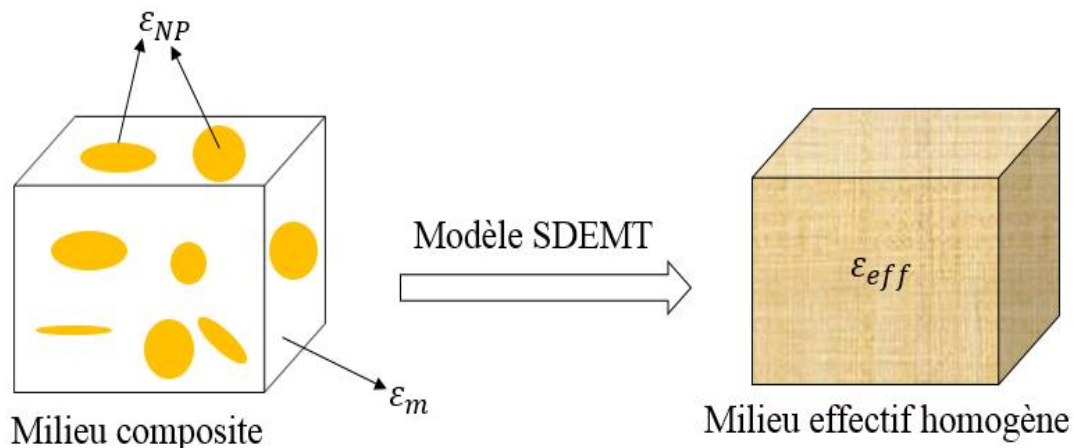


Fig. 2.6 : Milieu constitué de NPs ellipsoïdales dans une matrice, modélisé comme un milieu homogène décrit par une fonction diélectrique ϵ_{eff} .

Le modèle SDEMT est basé sur le calcul des moyennes spatiales du champ de déplacement $\langle \vec{D} \rangle$ et du champ électrique $\langle \vec{E} \rangle$ à l'intérieur du matériau nanocomposite:

$$\langle \vec{D} \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \vec{D} dv, (2.29)$$

$$\langle \vec{E} \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \vec{E} dv. (2.30)$$

La fonction diélectrique effective de ce mélange (ε_{eff}) relie la moyenne spatiale du champ de déplacement $\langle \vec{D} \rangle$ à celle du champ électrique $\langle \vec{E} \rangle$:

$$\langle \vec{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \langle \vec{E} \rangle. (2.31)$$

Il est possible de décomposer les moyennes spatiales du champ de déplacement $\langle \vec{D} \rangle$ sous la forme d'une somme de deux contributions :

$$\langle \vec{D} \rangle = (1 - f) \langle \vec{D}_m \rangle + f \langle \vec{D}_{NP} \rangle, (2.32)$$

avec f la fraction volumique des NPs. $\langle \vec{D}_m \rangle$ et $\langle \vec{D}_{NP} \rangle$ représentent respectivement les moyennes spatiales des champs de déplacement dans la matrice et dans les NPs. Cette équation peut alors s'exprimer en fonction des moyennes spatiales des champs électriques dans la matrice ($\langle \vec{E}_m \rangle$) et dans les NPs ($\langle \vec{E}_{NP} \rangle$) :

$$\langle \vec{D} \rangle = (1 - f) \varepsilon_m \langle \vec{E}_m \rangle + f \varepsilon_{NP} \langle \vec{E}_{NP} \rangle, (2.33)$$

avec ε_m la fonction diélectrique de la matrice et ε_{NP} celle des NPs. La même démarche est utilisée pour définir la moyenne spatiale du champ électrique :

$$\langle \vec{E} \rangle = (1 - f) \langle \vec{E}_m \rangle + f \langle \vec{E}_{NP} \rangle. (2.34)$$

Dans le cas des NPs de forme ellipsoïdale de taille négligeable devant la longueur d'onde et orientée aléatoirement, le champ électrique à l'intérieur des NPs est proportionnel au champ électrique dans la matrice³⁰:

$$\vec{E}_{NP} = \beta \vec{E}_m. \quad (2.35)$$

Le coefficient de proportionnalité (β) est défini par :

$$\beta = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i(\varepsilon_{NP} - \varepsilon_m)}, \quad (2.36)$$

avec L_1, L_2 et L_3 les paramètres de dépolarisation des NPs. Pour définir un espace des paramètres bijectif, nous avons appliqué la convention de Bohren³⁰ : $L_1 \leq L_2 \leq L_3$. Cette convention s'applique également aux valeurs moyennes des paramètres de dépolarisation. Ces paramètres géométriques sont reliés aux longueurs des trois demi-axes principaux des NPs ellipsoïdales a_1, a_2 et a_3 par la relation :

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q) f(q)}, \quad (2.37)$$

$$\text{avec } f(q) = [(a_1^2 + q)(a_2^2 + q)(a_3^2 + q)]^{\frac{1}{2}}.$$

Ces paramètres, qui varient entre 0 et 1, doivent respecter la règle de somme suivante :

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1. \quad (2.38)$$

La distribution de forme des NPs est alors introduite par le biais de la distribution de facteur de dépolarisation $P(L_1, L_2)$. Pour de faible concentration en NPs, le champ électrique dans la

matrice peut être considéré comme homogène. Par conséquent, le champ électrique moyen à l'intérieur des NPs devient:

$$\langle \vec{E}_{NP} \rangle = \int \int P(L_1, L_2) \beta(L_1, L_2) dL_1 dL_2 \langle \vec{E}_m \rangle. \quad (2.39)$$

La fonction diélectrique effective du matériau est obtenue en combinant les équations 2.31, 2.32, 2.33 et 2.39 :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1-f)\varepsilon_m + f\varepsilon_{NP} \int \int P(L_1, L_2) \beta(L_1, L_2) dL_1 dL_2}{(1-f) + f \int \int P(L_1, L_2) \beta(L_1, L_2) dL_1 dL_2}. \quad (2.40)$$

Le coefficient d'absorption effectif du milieu est calculé à partir de la fonction diélectrique effective :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im}(\sqrt{\varepsilon_{eff}}), \quad (2.41)$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière.

1.4.2.1. Simulations

Pour simuler des spectres d'absorption par le modèle SDEMT, il est nécessaire de considérer dans les calculs la distribution des paramètres de dépolarisation $P(L_1, L_2)$. Nous supposons que cette distribution, majoritairement composée de NPs prolates, est donnée par l'expression suivante:

$$P(L_1, L_2) = C e^{-\left(\frac{(L_1 - \bar{L}_1)^2}{8\sigma^2} + \frac{(L_2 - 0.5(1 - \bar{L}_1))^2}{2\sigma^2} + \frac{(L_3 - 0.5(1 - \bar{L}_1))^2}{2\sigma^2}\right)}, \quad (2.42)$$

avec \bar{L}_1 le paramètre de dépolarisation moyen des NPs prolates. σ est l'écart-types de la distribution des NPs prolates. C est une constante de normalisation.

Nous avons choisi d'introduire cette distribution gaussienne centrée sur le lieu géométrique des NPs de type prolates afin d'appliquer le modèle SDEMT dans le domaine de l'interaction laser-NPs (prolates).

La distribution des paramètres de dépolariation est directement liée à la distribution de forme. Il a été montré que le paramètre de dépolariation L_1 des NPs prolates dépend uniquement de leur rapport d'aspect r_p ³⁰:

$$L_{p1} = \frac{r_p^2}{1-r_p^2} \left(-1 + \frac{1}{2\sqrt{1-r_p^2}} \ln\left(\frac{1+\sqrt{1-r_p^2}}{1-\sqrt{1-r_p^2}}\right) \right). \quad (2.43)$$

L'ensemble des paramètres du modèle SDEMT est maintenant défini. Il devient alors possible de simuler des spectres d'absorption en tenant compte de la distribution de forme des NPs. L'influence de cette distribution de forme sur les réponses plasmoniques est clairement montrée sur la fig. 2.7. Sur cette figure les spectres d'absorption sont obtenus par le modèle SDEMT pour différentes valeurs du paramètre de dépolariation moyen \bar{L}_1 des NPs prolates, $\sigma = 0.01$ et pour une fraction volumique des NPs égale à 1 %.

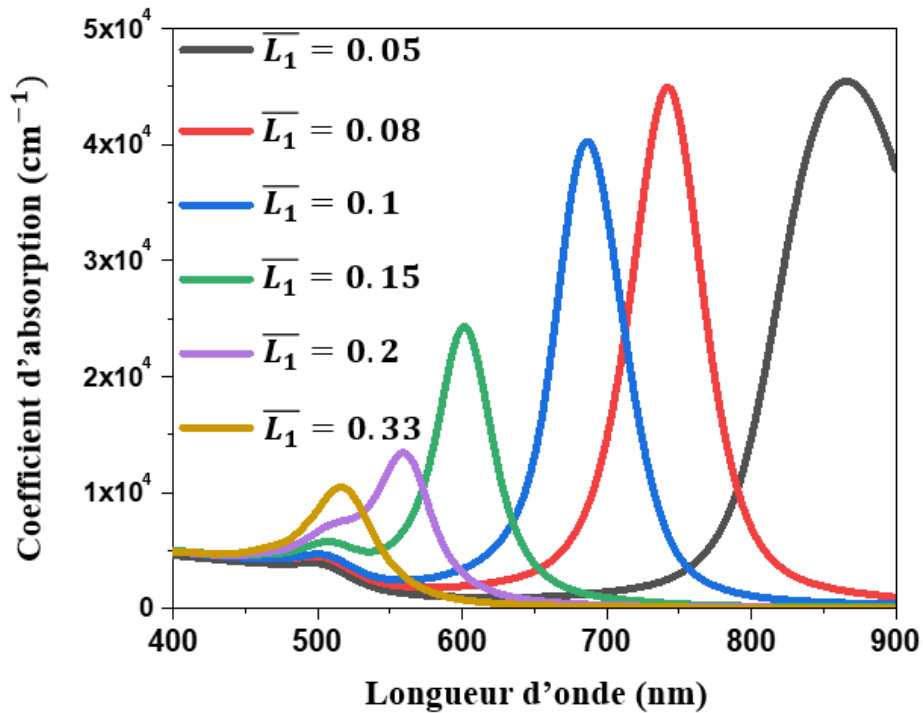


Fig. 2.7 : Spectres d'absorption de NPs d'or dans de l'eau simulés par le modèle SDEMT pour différentes valeurs du paramètre de dépolariation moyen \bar{L}_1 des NPs de type prolates. La fraction volumique des NPs est de 1 %.

Pour les plus faibles valeurs de \bar{L}_1 (0.05, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2), c-à-d, pour des NPs présentant une forte anisotropie, nous remarquons la présence de deux bandes de résonance plasmon. Le

mode de résonance longitudinale situé à une longueur d'onde supérieure à 530 nm, peut être sélectivement excité par une lumière polarisée suivant l'axe long de la NP. La deuxième bande est associée au mode de résonance transversale qui peut être aussi sélectivement excité par une lumière polarisée suivant le petit axe de la NP. En augmentant la valeur de \overline{L}_1 , la longueur d'onde de résonance plasmon décroît jusqu'à atteindre celle des NPs sphériques ($\overline{L}_1 = 0.33$). Dans ce dernier cas, le spectre d'absorption présente une seule bande de résonance plasmon résultant de la symétrie sphérique de ces NPs. La forme géométrique des NPs affecte alors la position et l'amplitude de la bande de résonance plasmon.

Examinons maintenant l'influence de l'écart type de la distribution des paramètres de dépolarisation sur les spectres d'absorption. Dans ce but, nous avons simulé plusieurs spectres d'absorption pour différents écarts-types, en considérant $\overline{L}_1 = 0.15$ et une fraction volumique des NPs égale à 1 %.

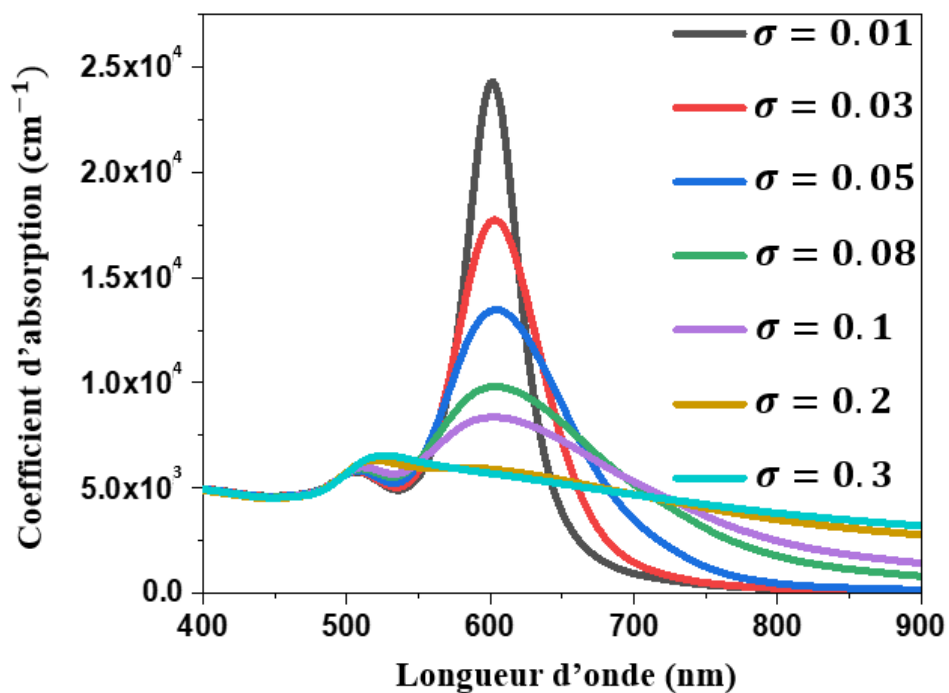


Fig. 2.8 : Spectres d'absorption de NPs d'or polydisperses dans l'eau simulés par le modèle SDEMT pour différentes valeurs d'écarts-types σ de la distribution des paramètres de dépolarisation. La fraction volumique des NPs est de 1 %.

Les simulations représentées sur la fig. 2.8 sont effectuées en variant l'écart-type de la distribution des paramètres de dépolarisation entre 0.01-0.3. Nous remarquons que les bandes de résonance sont fortement influencées par l'écart type de la distribution des paramètres de

dépolarisation. L'amplitude des bandes diminue lorsque σ augmente. Cette diminution s'accompagne d'un élargissement inhomogène des bandes de résonance plasmon. Pour des valeurs de σ supérieur à 0.2, les bandes de résonance se recouvrent pour donner naissance à une seule bande large. Cependant, l'énergie de résonance plasmon est peu sensible aux valeurs de σ mais plutôt aux valeurs des paramètres de dépolarisation moyen \bar{L}_i .

Par rapport au mode transversal, la fig. 2.8 montre que la largeur de la distribution (σ) à un effet plus prononcé sur la bande de résonance plasmon longitudinale. Ce mode correspond à une faible valeur du paramètre de dépolarisation engendrant une grande variation de la position de la bande de résonance plasmon comme nous pouvons le constater sur la fig. 2.7. Ce comportement peut être prédit théoriquement à partir de l'équation de Fröhlich¹⁶ :

$$\varepsilon_{NPr}(\lambda) + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_{mr}(\lambda) = 0. \quad (2.44)$$

En effet, les simulations effectuées d'après l'équation 2.44, montrent une forte dépendance entre la position de la bande de résonance plasmon et le paramètre de dépolarisation. Les variations sont données sur la fig. 2.9.

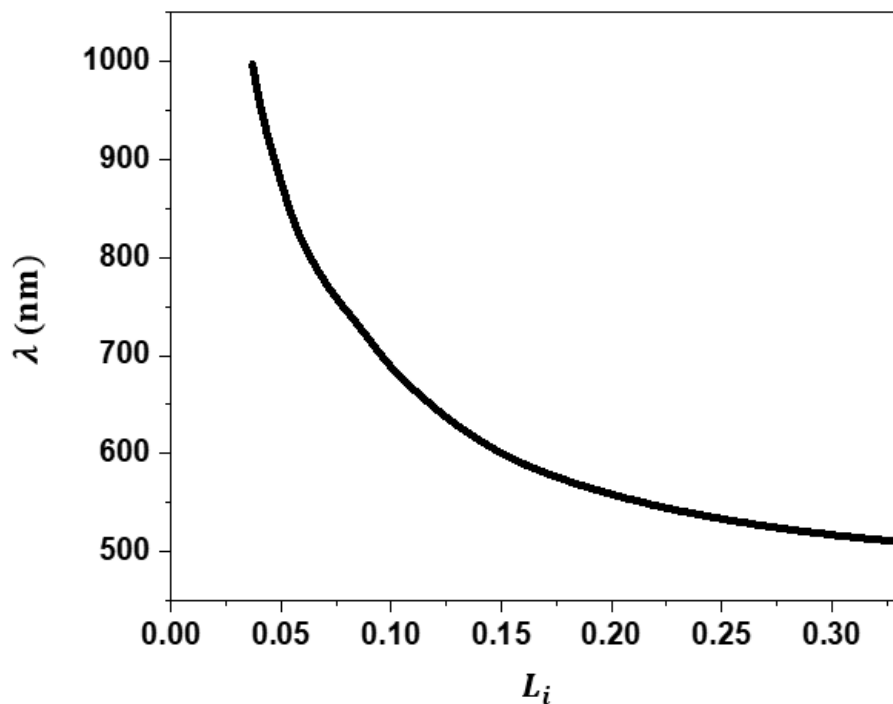


Fig. 2.9 : Evolution de la position de la bande de résonance plasmon en fonction du paramètre de dépolarisation selon le critère de Fröhlich.

2. Modélisation des effets thermiques issus de l'interaction laser-NPs

Nous avons évoqué dans le chapitre 1 que l'irradiation laser d'une suspension colloïdale d'or provoque des transformations de forme et de taille des NPs. Les mécanismes qui induisent ces transformations dépendent de la durée de l'impulsion. En régime femtoseconde, la durée de l'impulsion laser est inférieure au temps nécessaire pour élever la température de la NP. La fragmentation est par conséquent provoquée par l'explosion coulombienne des NPs³¹. En régime nanoseconde, la fragmentation est principalement induite par les effets thermiques. Les électrons absorbent l'énergie incidente, se thermalisent, puis transfèrent cette énergie au réseau cristallin par couplage électron-phonon. Le temps caractéristique de ce transfert, de l'ordre de quelques picosecondes, est inférieur à la durée d'impulsion. Par conséquent, la température de la NP augmente pendant la durée de l'impulsion.

Plusieurs auteurs ont développé des modèles pour décrire ces mécanismes pour les deux régimes. Dans cette partie, nous décrivons les principaux modèles issus de la littérature pour le régime nanoseconde. Puis, nous présenterons notre contribution via le développement d'un modèle thermique qui permet de déterminer le diagramme de phase des NPs en tenant compte de leur taille, leur forme, leur orientation et des pertes par convection et rayonnement.

2.1. Modélisation des mécanismes de fragmentation/remodelage en régime nanoseconde

En régime nanoseconde, la fragmentation est principalement liée à des effets thermiques⁸. Notons d'abord que la température de la NP augmente pendant la durée de l'impulsion. Si la fluence du faisceau laser est suffisamment élevée, la NP subit alors une transition de phase et se vaporise. Takami *et al.* ont proposé un modèle théorique pour décrire la transformation de phase d'une NP sphérique provoquée par l'absorption d'une impulsion laser⁸. Ce modèle de Takami néglige les pertes d'énergie pendant l'impulsion laser. Par conséquent, il suppose que toute l'énergie absorbée sert à élever la température de la NP pour atteindre la température de

vaporisation ou de fusion. La température finale de la NP est donnée par les équations suivantes :

$$T = \frac{Q - \Delta H_{melt} - \Delta H_{vap}}{C_p} + 293, \quad (2.55)$$

$$T = \frac{Q - \Delta H_{melt}}{C_p} + 293. \quad (2.56)$$

ΔH_{melt} et ΔH_{vap} sont respectivement les enthalpies de fusion et de vaporisation de l'or. C_p est la capacité calorifique de l'or. T est la température de la NP tandis que Q représente l'énergie absorbée par la NP. Cette dernière est calculée par le biais de l'équation suivante :

$$Q = \frac{E}{RCV}, \quad (2.57)$$

avec R la fréquence (10 Hz) du laser et E l'énergie absorbée par la suspension. Cette grandeur est mesurée par spectroscopie d'absorption, ce qui amène à ne pas prendre en compte la distribution de forme et de taille des NPs dans la suspension. C est la concentration massique de l'or tandis que V représente le volume irradié de la suspension par le faisceau laser incident.

Les équations 2.55 à 2.57 résume le modèle de Takami utilisé généralement pour comprendre l'interaction laser-NPs. D'ailleurs plusieurs auteurs ont utilisé ce modèle de Takami pour interpréter leur résultats^{9,10,32}. Pyatenko *et al.* ont modifié le modèle de Takami pour y inclure la variation de la capacité calorifique des NPs en fonction de la température. Ces auteurs ont pris en compte la taille des NPs via le calcul de la section efficace d'absorption des NPs grâce à la théorie de Mie³³. Le modèle de Pyatenko est applicable seulement pour les NPs de forme sphérique. D'après ce modèle, l'énergie absorbée par la NP est reliée à sa température par les équations suivantes :

$$F_{las}\sigma_{abs} = m_p \int_{T_0}^T C_p^S(T) dT, \quad \text{si } T_f < T_m \quad (2.58)$$

$$F_{las}\sigma_{abs} = m_p \int_{T_0}^{T_m} C_p^S(T)dT + m_p\Delta H_m, \quad \text{si } T_f = T_m \quad (2.59)$$

$$F_{las}\sigma_{abs} = m_p \int_{T_0}^{T_m} C_p^S(T)dT + m_p\Delta H_m + m_p \int_{T_m}^{T_b} C_p^L(T)dT, \quad \text{si } T_m < T_f < T_b \quad (2.60)$$

$$F_{las}\sigma_{abs} = m_p \int_{T_0}^{T_m} C_p^S(T)dT + m_p\Delta H_m + m_p \int_{T_m}^{T_b} C_p^L(T)dT + m_p\Delta H_{vap}, \quad \text{si } T_f = T_b, \quad (2.61)$$

avec F la fluence laser et σ_{abs} la section efficace d'absorption de la NP à la longueur d'onde du faisceau laser. m_p est la masse de la NP tandis que T_f représente la température de la NP à la fin de l'impulsion laser. $C_p^S(T)$ et $C_p^L(T)$ sont respectivement les capacités calorifiques de l'or solide et liquide à une température T . ΔH_m est la variation d'enthalpie de fusion de l'or tandis que ΔH_{vap} représente la variation d'enthalpie de vaporisation. L'équation 2.58 permet de calculer l'énergie nécessaire à la NP pour augmenter sa température de la température ambiante à une température inférieure à la température de fusion. L'équation 2.59 représente l'énergie nécessaire pour fondre complètement la NP. L'équation 2.60 représente l'énergie indispensable à la NP pour élever sa température au-delà de la température de fusion sans dépasser la température de vaporisation. L'équation 2.61 représente l'énergie nécessaire pour que la NP se vaporise totalement.

L'inconvénient majeur de ce modèle de Takami est que les pertes d'énergie pendant l'impulsion laser sont considérés comme négligeables. Elles ne sont pas incluses dans ces calculs. Insawa *et al.* ont amélioré ce modèle en insérant dans ces équations, un terme de perte par flux de chaleur de la NP vers le milieu environnant³⁴.

Même si ces modèles théoriques ont pu être utilisés efficacement pour l'interprétation des mesures, ils négligent néanmoins certains paramètres qui peuvent influencer les mécanismes d'interaction laser-NPs. En particulier, ils ne tiennent pas compte de :

- La forme temporelle de l'impulsion laser.
- Les pertes par transfert de la chaleur et par rayonnement.
- Les distributions de taille et de la forme des NPs.
- L'influence de l'orientation de la NP par rapport à la polarisation du faisceau laser.

2.1.1. Modèle thermique de Takami modifié (MTM)

Pour s'affranchir de ces limitations, nous avons proposé dans ce travail d'apporter une modification au modèle thermique de Takami. Nous souhaitons y inclure les pertes et le généraliser aux NPs non sphériques.

Dans un premier temps, nous avons remplacé la théorie de Mie par la méthode BEM pour tenir compte de la taille et de la forme des NPs. Cette méthode est alors exploitée pour calculer les sections efficaces d'absorption des nanobâtonnets d'or étudiés dans ce travail. Comme l'approche BEM est basée sur la discrétisation de la surface de la NP en éléments finis, il est important au préalable de définir la géométrie des nanobâtonnets. Dans cette étude, nous avons considéré un nanobâtonnet comme constitué de deux demi-sphères de diamètres d reliées entre elles par un cylindre (voir fig. 2.11). Le volume d'un nanobâtonnet est alors défini par :

$$V(r, d) = \frac{\pi d^3}{12} \left(\frac{3}{r} - 1 \right), \quad (2.62)$$

d et D correspondent respectivement au petit et au grand diamètre de Féret du nanobâtonnet. $r = \frac{d}{D}$ est le rapport d'aspect du nanobâtonnet.



Fig. 2.11 : Schéma et définition des paramètres géométriques d'un nanobâtonnet.

La section efficace d'absorption des nanobâtonnets est calculée à la longueur d'onde du faisceau laser pour deux polarisations incidentes différentes :

- Le champ électrique incident est parallèle au grand axe de la NP. Dans cette configuration, le mode de résonance plasmon longitudinal sera sélectivement excité. La section efficace d'absorption obtenue dans cette configuration est notée $\sigma_{L,abs}$

- Le champ électrique incident est perpendiculaire au grand axe de la NP. Dans cette configuration, le mode de résonance plasmon transversal sera sélectivement excité. La section efficace d'absorption obtenue dans cette configuration est notée σ_{T_abs} .

La fig. 2.12 montre les variations de la section efficace d'absorption simulées en fonction du petit diamètre de Féret et du rapport d'aspect des nanobâtonnets à la longueur d'onde 1064 nm du faisceau laser.

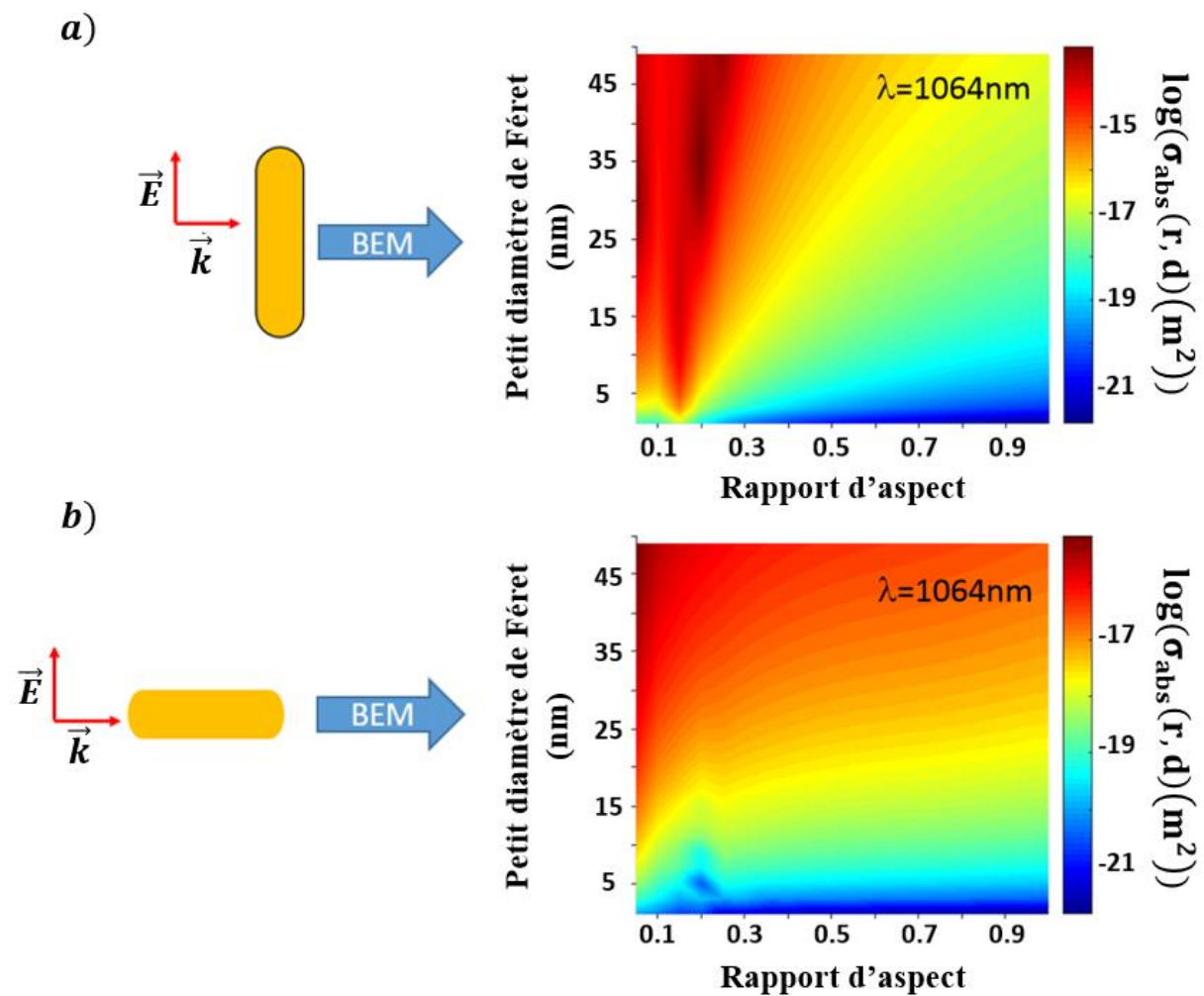


Fig. 2.12 : Section efficace d'absorption simulée par la méthode BEM en fonction du petit diamètre de Féret et du rapport d'aspect des nanobâtonnets. Les sections efficaces d'absorption sont obtenues (a) pour une polarisation parallèle et (b) perpendiculaire au grand axe des nanobâtonnets, à la longueur d'onde 1064 nm.

Chaque point de la fig. 2.12 a et b représente la section efficace d'absorption à un rapport d'aspect et à un petit diamètre de Férét donné. La bande de résonance plasmon longitudinale se situe entre le rapport d'aspect 0.1 et 0.2 (fig. 2012 a). En augmentant le petit diamètre de Férét cette bande se décale vers des rapports d'aspect plus grands et son amplitude augmente. En effet la section efficace d'absorption dépend du volume de la NP. La section efficace d'absorption peut alors être déterminée pour toutes autres polarisations linéaires incidentes grâce à l'équation suivante :

$$\sigma_{abs}(\theta, \varphi) = \sigma_{L_abs} \sin^2(\varphi) \cos^2(\theta) + \sigma_{T_abs} (\sin^2(\varphi) \sin^2(\theta) + \cos^2(\varphi)). \quad (2.63)$$

θ et φ sont les angles qui décrivent l'orientation de la NP par rapport à la polarisation du faisceau laser incident. La fig. 2.13 montre la variation de la section efficace d'absorption d'un nanobâtonnet de rapport d'aspect 0.2 et de petit diamètre de Férét 9 nm en fonction de son orientation par rapport à la polarisation du faisceau laser incident.

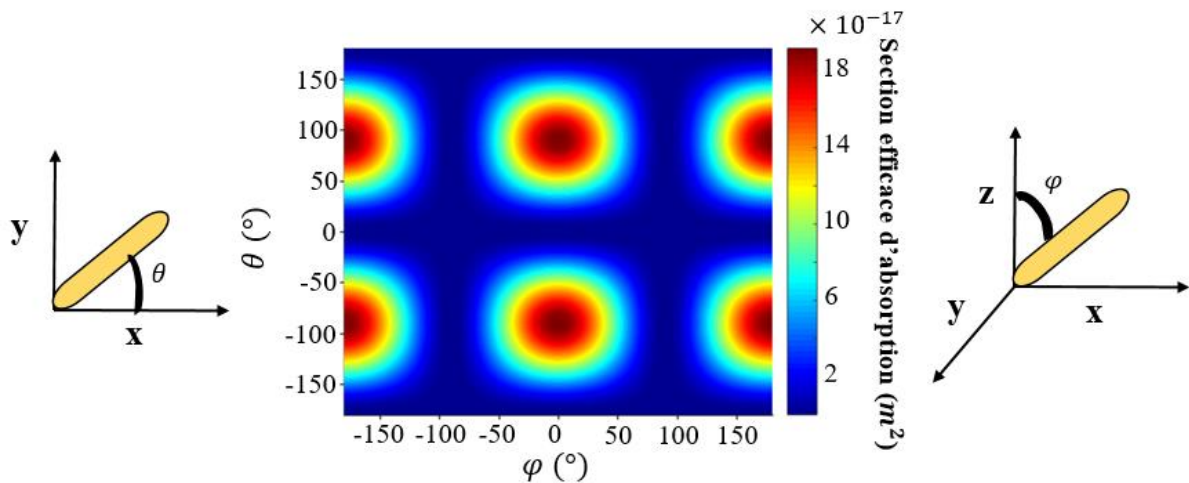


Fig. 2.13 : Variation de la section efficace d'absorption d'un nanobâtonnet d'or en fonction de son orientation (θ et φ) par rapport à la polarisation incidente du faisceau laser incident de longueur d'onde 1064 nm.

La fig. 2.13 montre clairement que la section efficace d'absorption est sensible à l'orientation de la NP. Sa valeur maximale lorsque la polarisation du faisceau incident est parallèle au

grand axe du bâtonnet. Le mode de résonance plasmon longitudinal est alors sélectivement excité. La valeur minimale de la section efficace d'absorption est atteinte lorsque la polarisation incidente est parallèle au petit axe du nanobâtonnet. Dans ce cas, le faisceau laser excite sélectivement le mode de résonance plasmon transversale des nanobâtonnets. Ces simulations illustrent l'importance de prendre en compte l'orientation des nanobâtonnets dans l'étude des mécanismes d'interaction laser-NPs.

L'énergie absorbée par la NP est alors définie comme le produit de la section efficace d'absorption de la NP par la fluence du laser et la forme temporelle de l'impulsion laser ($f(t)$) :

$$E_{abs} = \int \sigma_{abs}(\theta, \varphi) F_{las} f(t) dt. \quad (2.64)$$

Cette expression de l'énergie absorbée par la NP dépend donc de l'orientation de la nanoparticule, de sa géométrie et de la forme temporelle de l'impulsion laser. C'est une première étape de la généralisation du modèle de Takami.

Au cours de l'impulsion laser, la NP perd une partie de cette énergie sous forme de chaleur ou de rayonnement. Cette perte d'énergie P est décrite par l'équation suivante :

$$P = \int \left(\frac{S\kappa(T - T_{amb})}{D} + \delta T^4 S \right) dt. \quad (2.65)$$

Le premier terme de droite de cette équation représente les pertes d'énergie par transfert vers le milieu extérieur. Le second terme décrit les pertes d'énergie par rayonnement en considérant la NP comme un corps noir. κ est la conductivité thermique de l'eau à 25°C.

D'après le principe de conservation de l'énergie, nous obtenons l'équation (2.66) qui décrit l'élévation de la température de la NP au cours de l'impulsion laser :

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = \sigma_{abs} F_{las} f(t) - \frac{S\kappa(T - T_{amb})}{D} - \delta T^4 S. \quad (2.66)$$

Pour des fluences suffisamment élevées, la NP peut atteindre la température de fusion. La transition de phase est complète lorsque l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\rho V \Delta H_{fusion} = \int_{t_0}^{t_1} (\sigma_{abs} F_{las} f(t) - \frac{S\kappa(T_{fusion} - T_{amb})}{D} - \delta T_{fusion}^4 S) dt. \quad (2.67)$$

t_0 est le temps nécessaire pour que la température de la NP atteigne la température de fusion de l'or. t_1 est le temps nécessaire pour qu'une NP passe de l'état solide à l'état liquide.

De même, la vaporisation totale de la NP est décrite par l'équation (2.68) :

$$\rho V \Delta H_{vap} = \int_{t_2}^{t_3} (\sigma_{abs} F_{las} f(t) - \frac{S\kappa(T_{vap} - T_{amb})}{D} - \delta T_{vap}^4 S) dt. \quad (2.68)$$

t_2 est le temps nécessaire pour que la température de la NP atteigne la température de vaporisation. t_3 est le temps nécessaire pour qu'une NP soit entièrement vaporisée.

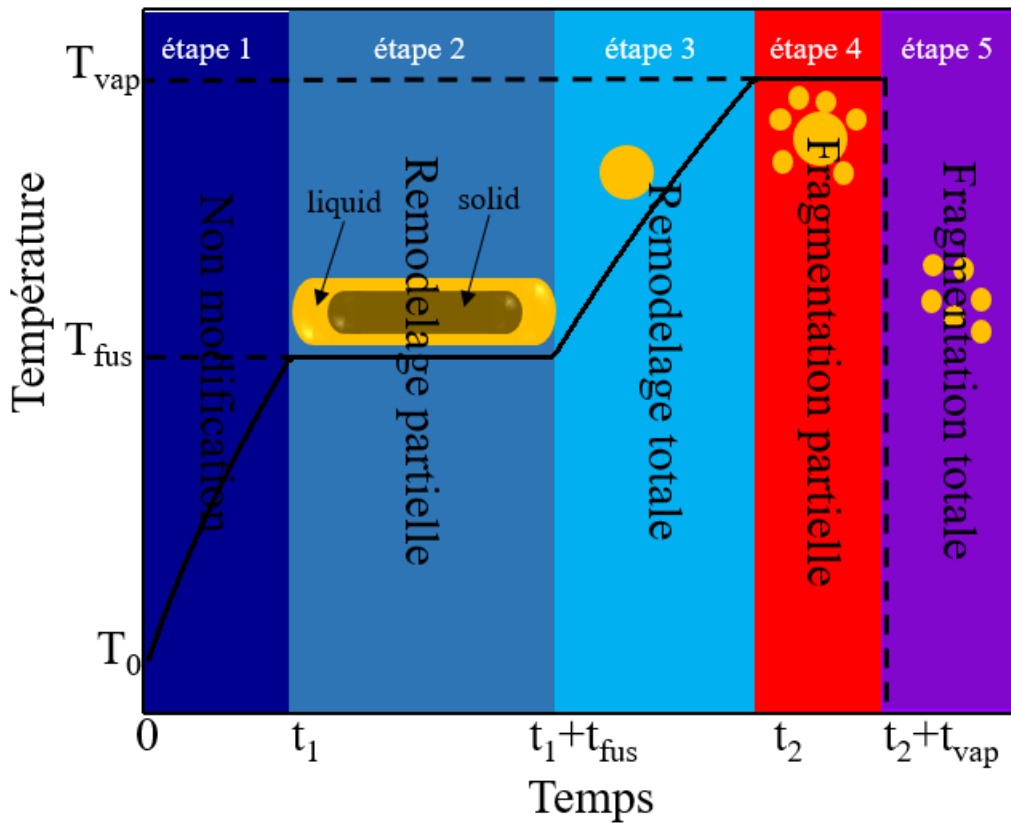


Fig. 2.14 : Schéma de l'élévation de la température de la NP en fonction du temps d'irradiation laser.

Sur la fig. 2.14, nous avons schématisé l'élévation de la température d'une NP en fonction de la durée de l'impulsion laser. Sur cette figure, nous distinguons cinq régimes d'interaction laser-NPs différents :

1. Régime de non-modification : dans ce régime l'énergie absorbée par la NP n'est pas suffisante pour atteindre la température de fusion. La NP reste intacte après l'irradiation laser.
2. Régime de remodelage partiel : dans ce régime, la température de la NP à l'état final est égale à la température de fusion. Le reste de l'énergie absorbée sert à fondre la NP. La surface de la NP fond mais son cœur reste à l'état solide.
3. Régime de remodelage total : dans ce régime la NP fond entièrement. D'après le principe de minimisation de l'énergie de surface, le nanobâtonnet se transforme en une NP sphérique. Le volume de la NP est conservé. La transformation est isochore.
4. Régime de fragmentation partielle : dans ce régime la température de la NP à l'état final est égale à la température de vaporisation de l'or. Le surplus d'énergie absorbée

sert à vaporiser partiellement la surface de la NP. Le cœur de la NP reste à l'état liquide.

5. Régime de fragmentation totale : dans ce régime la NP est entièrement vaporisée. Elle se transforme en une multitude de petites NPs de forme sphérique.

Pour remédier aux limitations du modèle de Takami, nous avons alors considéré dans le nouveau modèle et dans nos simulations, les équations 2.64 à 2.68 permettant ainsi de tenir compte des différents régimes expliqués précédemment. Ce modèle que nous avons appelé MTM (Modified Takami Model), permet de simuler, à une fluence donnée, le diagramme de phase des nanobâtonnets en fonction du petit diamètre de Féret et du rapport d'aspect de la NP en respectant les cinq régimes d'interaction laser-NPs. Ce diagramme peut être représenté à une longueur d'onde laser et à une polarisation quelconque par rapport à l'orientation de la NP.

Dans la section suivante, nous donnons des exemples de diagrammes de phase simulés pour différents paramètres influençant les régimes d'interactions laser-NPs. Avant de donner ces exemples, plusieurs points importants sont pris en compte dans notre modèle :

- La NP d'or a les mêmes propriétés thermodynamiques que l'or massif. Cette hypothèse est toujours valable pour une taille de NP Au supérieure à 5 nm³⁵. De plus, selon le paramètre Biot des nanobâtonnets, qui est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} ³⁶, il n'y a pas de gradient de température à l'intérieur des nanobâtonnets.
- Les constantes thermodynamiques sont indépendantes de la température. Nous prenons uniquement en compte l'effet des transitions de phase sur leurs valeurs.
- La section efficace d'absorption des nanobâtonnets est constante pendant la transition de phase de la NP. En d'autres termes, nous ne considérons pas les variations de la section efficace d'absorption des nanobâtonnets lors de leur remodelage et de leur fragmentation.
- La variation de la fonction diélectrique de l'or en fonction de la température est négligée. En effet, comme le montre Miller³⁷, les variations de la fonction diélectrique de l'or induites par la fusion sont négligeables.
- La température du solvant reste constante et égale à la température ambiante lors de l'exposition laser. En effet, l'eau est transparente à la longueur d'onde laser (1064 nm). De plus, la concentration des nanobâtonnets, que l'on peut considérer comme des

points chauds, est suffisamment faible pour négliger leur impact sur la température du solvant. Ainsi, le solvant peut être considéré comme un milieu thermostaté.

- Rudnitzki *et al.*³⁸, montrent que la formation de bulles autour des NP induit une forte variation de leur section efficace d'absorption à la résonance plasmon. En effet, du fait de la formation d'une couche de vapeur d'eau, la fonction diélectrique autour des NPs diminue et leur résonance plasmon se décale vers le bleu. Pour éviter ce problème, nous avons choisi d'utiliser une longueur d'onde laser hors résonance. En effet, la variation de la section efficace d'absorption d'une NP est moins prononcée à 1064 nm c'est-à-dire loin de la résonance plasmon de la NP.
- L'intensité du faisceau laser est uniforme dans la suspension colloïdale. Cette condition est obtenue en utilisant un laser équipé d'un apodiseur intracavité permettant d'éviter les points chauds dans la section transversale du faisceau laser. De plus, pour minimiser l'atténuation du faisceau laser dans la suspension, nous utilisons la longueur d'onde fondamentale du laser Nd:YAG. Cette dernière est éloignée de la position de la bande de résonance plasmon des nanobâtonnets d'or.
- Il n'y a pas d'effet cumulatif induit par l'absorption multi-impulsion. Après l'impulsion laser, le NP refroidit jusqu'à ce que sa température atteigne la température ambiante. En supprimant le terme source dans le modèle MTM, nous estimons que ce processus de refroidissement se produit en quelques μ s, ce qui est inférieur au temps entre deux impulsions.
- L'orientation des nanobâtonnets ne change pas pendant l'impulsion laser. En effet, en modélisant le nanobâtonnet comme un cylindre, sa vitesse angulaire (ω) peut être estimée à partir de la physique statistique en utilisant l'équation suivante :

$$\omega = \sqrt{\frac{192 r^3 k_0 T}{\rho \pi d^5 (3r^2 + 4)}}, \quad (2.69)$$

où k_0 est la constante de Boltzmann, r le rapport d'aspect, T est la température de la NP et ρ est la masse volumique de l'or.

Pour donner un ordre de grandeur de la vitesse angulaire, nous avons considéré un nanobâtonnet de petit diamètre de Féret 10 nm et de rapport d'aspect 0,2. La valeur de la température du nanobâtonnet est de 1000 K. La vitesse angulaire est alors estimée à 3.10^7 rad. s^{-1} . En conséquence, la NP subit une rotation de 10° pendant la durée de

l'impulsion laser fixée à 6 ns. Ce calcul valide notre hypothèse en confirmant qu'il est convenable de négliger la rotation de NP pendant l'impulsion laser.

2.1.2. Diagramme de phase

Le modèle MTM est très utile pour simuler les diagrammes de phases permettant de prédire la distribution de forme et de taille finale des NPs après l'exposition à un faisceau laser pulsé en régime nanoseconde.

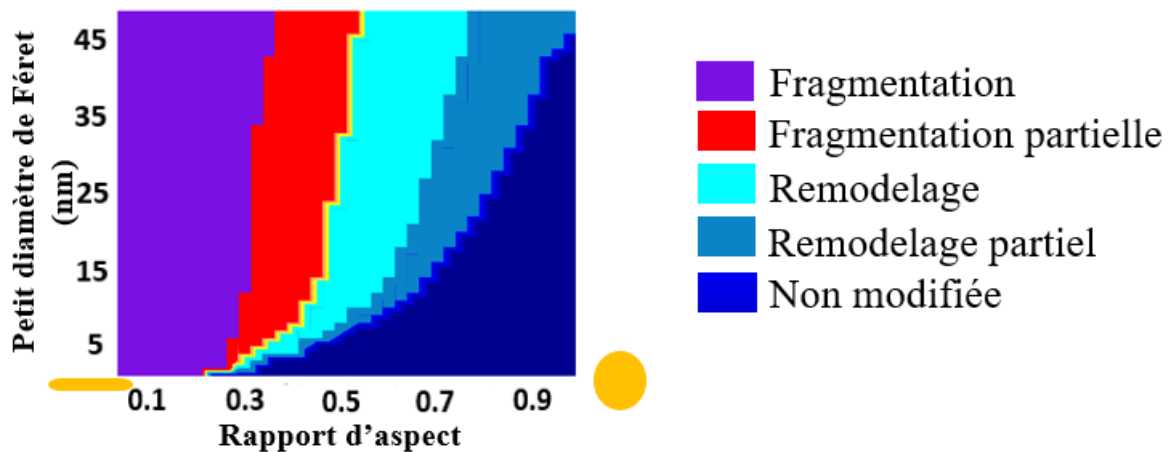


Fig. 2.15 : Diagramme de phase montrant les cinq régimes de l'interaction laser-NPs.

Ce diagramme de phase dépend fortement de la fluence laser utilisée. Par exemple nous avons donné dans la fig. 2.16 une série de comparaison entre des diagrammes de phase à différentes fluences laser pour des nanobâtonnets d'or à la longueur d'onde de 1064 nm. Nous avons supposé que les nanobâtonnets sont orientés parallèlement à la polarisation du faisceau incident.

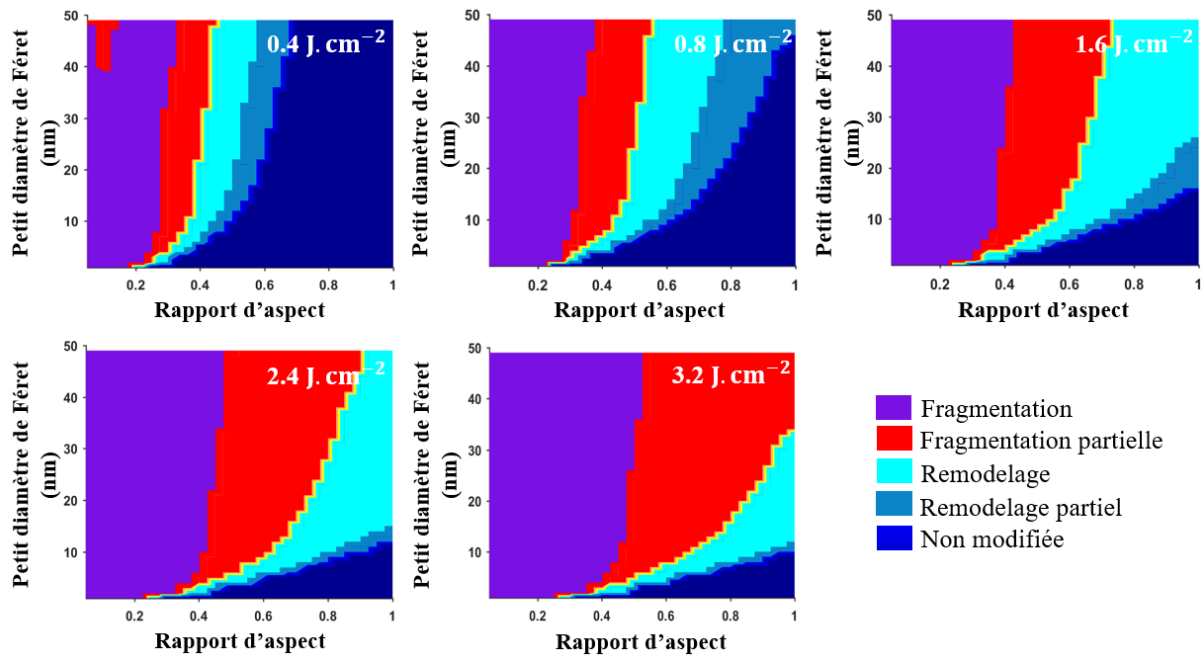


Fig. 2.16 : Diagrammes de phase pour des nanobâtonnets d'or simulés à la longueur d'onde de 1064 nm, pour différentes fluences laser : 0.4 J. cm^{-2} , 0.8 J. cm^{-2} , 1.6 J. cm^{-2} , 2.4 J. cm^{-2} et 3.2 J. cm^{-2} . Les nanobâtonnets sont orientés parallèlement à la polarisation du faisceau.

En augmentant la fluence laser, l'énergie absorbée par la NP augmente également ainsi que la probabilité de la fusion ou de la vaporisation de la nanoparticule. Cela induit un élargissement de la zone de remodelage et de la fragmentation avec la fluence laser comme montré sur la fig. 2.16. Examinons maintenant l'influence des autres paramètres tels que la forme temporelle de l'impulsion laser sur les diagrammes de phases simulés par le modèle MTM. Toutes sortes d'impulsions peuvent être considérées (gaussienne, carrée, ...).

Forme temporelle de l'impulsion laser

La fig. 2.17 montre une comparaison entre un diagramme de phase simulé pour une impulsion gaussienne (la forme temporelle de l'impulsion laser utilisée dans les mesures expliquées dans le chapitre 3) et pour une impulsion carrée à une fluence quelconque. Les calculs ont été réalisés pour une fluence laser de 0.8 J. cm^{-2} , à la longueur d'onde 1064 nm et en considérant que le faisceau laser incident est polarisé parallèlement au grand axe du nanobâtonnet.

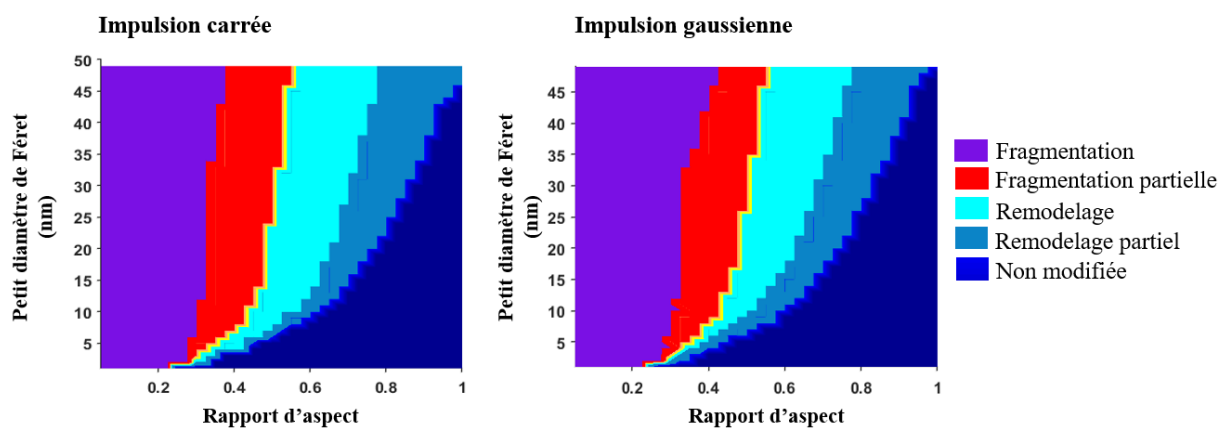


Fig. 2.17 : Comparaison entre deux diagrammes de phases simulés pour une forme temporelle d’impulsion laser de type carrée (a) et de type gaussienne (b).

D’après cette figure, nous constatons peu différence entre les diagrammes de phase simulés pour les deux formes temporelles des impulsions laser. Seuls les zones de séparation entre les régimes présentent quelques différences mineures. C’est pourquoi dans la suite et pour des commodités de calculs, nous avons utilisé principalement la forme carrée de l’impulsion laser pour simuler les diagrammes de phases.

Pertes par transfert thermique et par rayonnement

Nous avons trouvé que la considération des pertes d’énergie par transfert vers le milieu extérieur ainsi que les pertes d’énergie par rayonnement (équation 2.65) sont primordiales dans la simulation du diagramme de phase. Par exemple, la fig. 2.18 montre une comparaison entre un diagramme de phase sans et avec pertes à une fluence de $0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. La section efficace d’absorption simulée pour une polarisation parallèle au grand axe des nanobâtonnets ($\sigma_{L_{abs}}$) a été utilisée pour cet exemple.

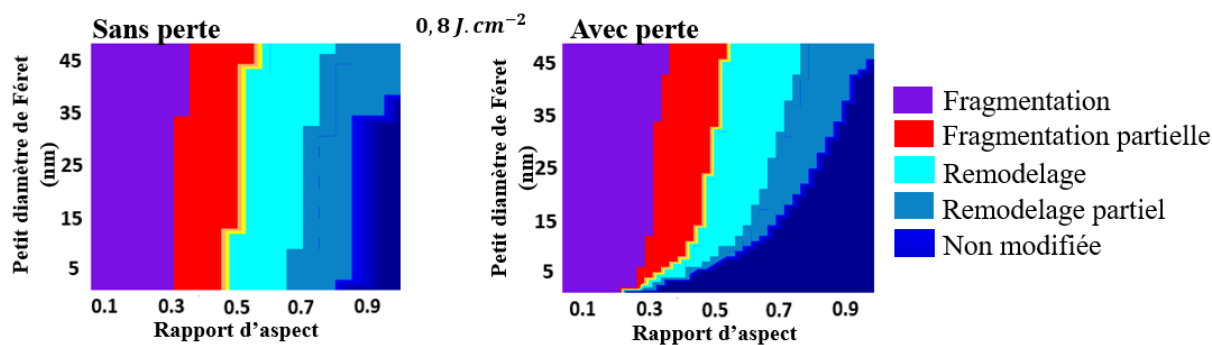


Fig. 2.18 : Diagramme de phase sans et avec pertes à une fluence de $0,8 J.cm^{-2}$.

D'après la fig. 2.18, la différence entre les deux diagrammes est accentuée dans la zone des petites NPs dont le petit diamètre de Féret ne dépasse pas 15 nm. En effet, les pertes sont proportionnelles au rapport entre la surface et le volume de la NP. Ainsi les pertes augmentent avec la réduction de la taille. Pour les NPs qui ont un diamètre de Féret plus petit que 15 nm, nous remarquons que les zones de remodelage totale et de fragmentation partielle se rétrécissent tandis que la zone de non modification augmente. La prise en compte des pertes dans la simulation du diagramme de phase, permet d'améliorer significativement la précision des simulations des régimes d'interaction laser-NPs pour les petites NPs. Les pertes ont été alors considérées dans l'exploitation de nos mesures de l'interaction laser-NPs analysées dans le chapitre 4.

En outre, les diagrammes de phase présentés dans les figures 2.15, 2.16, 2.17 et 2.18 ont été simulés pour une polarisation incidente parallèle au grand axe des nanobâtonnets. Il est intéressant alors d'examiner l'influence de la polarisation incidente sur le diagramme de phase.

Polarisation incidente

Fig. 2.19 montre la comparaison entre deux diagrammes de phase simulés pour une polarisation incidente parallèle et perpendiculaire au grand axe des nanobâtonnets. Les simulations ont été réalisées pour la fluence de $3,2 J.cm^{-2}$. D'après la fig. 2.19, le diagramme de phase pour une polarisation parallèle au grand axe présente un régime de fragmentation totale dans la zone des nanobâtonnets de forte anisotropie tandis que le

diagramme de phase simulé pour la polarisation parallèle au petit axe présente essentiellement des régimes de remodelage totale et partielle.

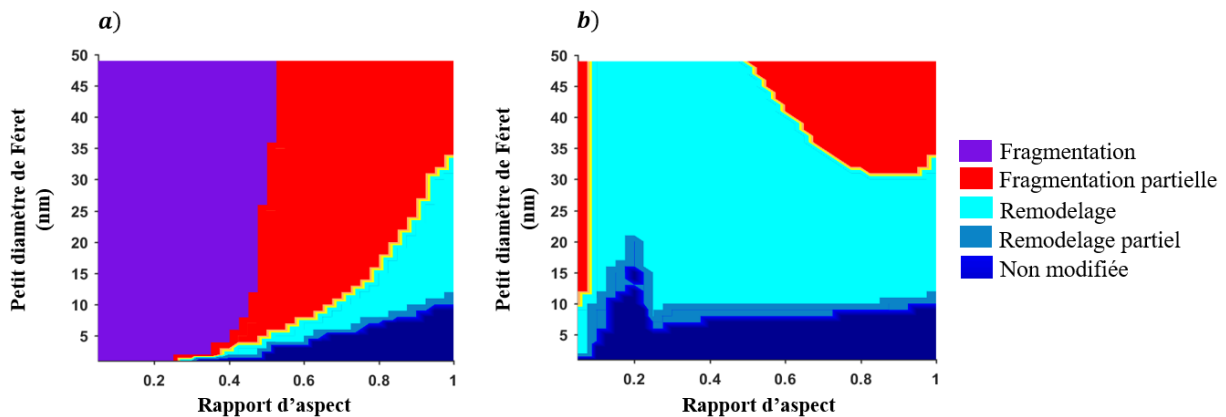


Fig. 2.19 : Comparaison entre deux diagrammes de phase simulés pour une section efficace d'absorption de l'excitation parallèle : (a) au grand axe de la NP et (b) au petit axe de la NP à la fluence de 3.2 J. cm^{-2} .

Il est fort probable que l'origine de cette différence est le fait que la longueur d'onde du laser utilisée (1064 nm) est plus proche de la position de la bande de résonance plasmon longitudinale que celle du mode transversal (voir fig. 2.7). Par contre pour les NPs sphériques de rapport d'aspect égale à 1, affichant une seule bande de résonance plasmon dans leur spectre d'absorption, les mêmes régimes sont alors observés.

2.1.3. Exemple d'utilisation du diagramme de phase

Les diagrammes de phases obtenus par MTM décrivent les cinq régimes d'interaction laser-NPs. Nous donnons ici un aperçu de son application dans la prédiction de la distribution finale des NPs après l'exposition laser. Le diagramme de phase est calculé dans un espace à 2 dimensions (r, d). Dans cet espace, chaque NP est représentée par un point unique dont les coordonnées correspondent à son rapport d'aspect et son petit diamètre de Férret. La figure 2.20 montre une simulation de diagramme de phase à la fluence de 0.4 J. cm^{-2} et à une longueur d'onde du faisceau laser de 1064 nm. La polarisation est parallèle au grand axe des nanobâtonnets. Sur ce diagramme, nous avons projeté une distribution initiale obtenue par MET avant interaction laser. Chaque point blanc sur la fig. 2.20 représente une nanoparticule

de la distribution initiale de la suspension colloïdale mesurée par les images MET (les images sont données dans le chapitre 4).

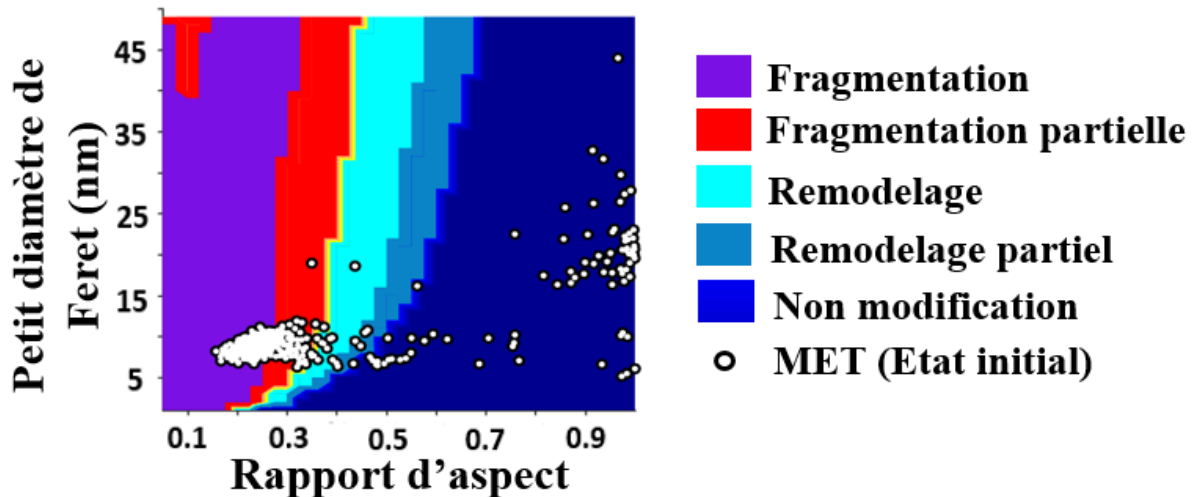


Fig. 2.20 : Projection de la distribution initiale obtenue par MET sur un diagramme de phase simulé à partir du modèle MTM à une longueur d'onde de 1064 nm et à la fluence laser de 0.4 J.cm^{-2} . Chaque point blanc représente une NP de la distribution initiale avant irradiation laser.

D'après la fig. 2.20, nous remarquons qu'une partie de la distribution initiale est positionnée dans une zone de fragmentation totale. Cette fragmentation provoque la vaporisation totale des NP et génère ainsi de très petites NPs. L'autre partie de la distribution est positionnée dans la zone de fragmentation partielle. Quant à cette fragmentation partielle, elle conduit à la vaporisation de la surface de la NP, tandis que le cœur reste à l'état liquide. On s'attend alors que ces deux types de fragmentations entraînent la formation d'une distribution bimodale constituée de petites NPs (résultat de la fragmentation totale) et de NPs de grandes tailles (résultat de la fragmentation partielle). Ce genre de distribution est obtenue par Insawa *et al.* en fragmentant une suspension colloïdale par des impulsions picosecondes³⁹.

Nous avons examiné cette prédiction par le modèle MTM en projetant maintenant, sur le diagramme de phase montré dans la fig. 2.21, la distribution finale des NPs mesurée par MET après l'irradiation laser de la suspension à une fluence de 0.4 J.cm^{-2} .

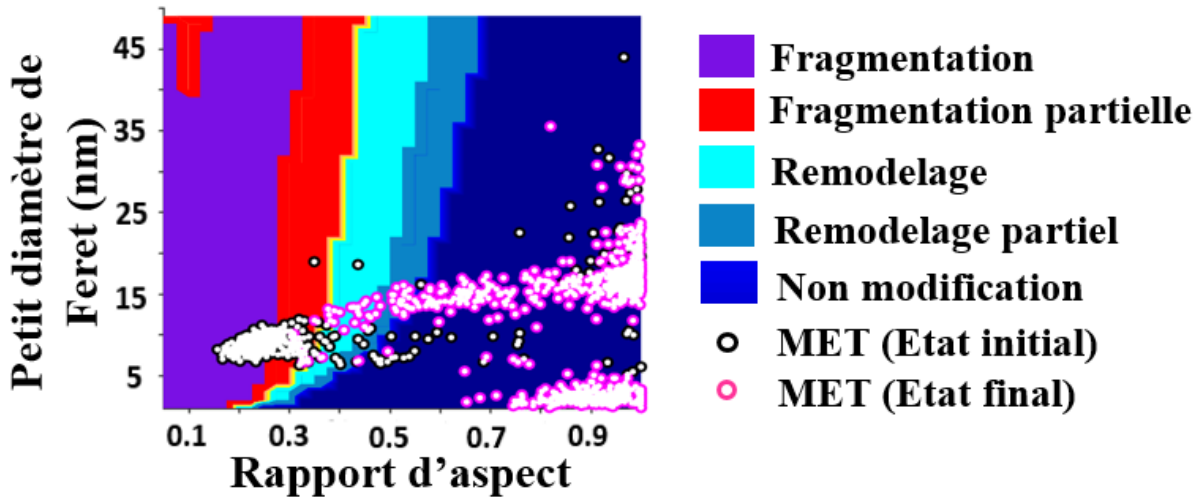


Fig. 2.21 : Projection des distributions initiale et finale obtenues par MET sur un diagramme de phase simulé à partir du modèle MTM à une longueur d'onde 1064 nm et à la fluence laser de $0.4 J.cm^{-2}$. Chaque point blanc représente une NP de la distribution initiale avant l'interaction laser et chaque point en couleur rose représente une NP de la distribution finale après irradiation laser.

La fig. 2.21, montre, en accord avec notre prédiction, que la distribution finale des NPs après interaction laser est composée d'une distribution bimodale en taille (centrée à 2.5 nm et 16.5 nm). Cette distribution finale après l'irradiation laser est positionnée dans la zone de non modification, ceci explique que ces NPs formées sont stables et ne subissent plus de modification en interagissant avec d'autres impulsions laser.

Cette méthodologie de comparaison entre les diagrammes de phases simulés par le modèle MTM et les résultats expérimentaux obtenus par MET sera davantage détaillée dans le chapitre 4. Nous montrerons la robustesse de ce modèle de Takami modifié pour interpréter finement les mécanismes d'interaction laser-NPs.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié dans un premier temps les propriétés optiques d'une nanoparticule sphérique et ensuite une NP non sphérique. Pour une suspension colloïdale contenant des nanoparticules sphériques distribuées en taille, il a été montré qu'une méthode basée sur la théorie de Mie permet de décrire les réponses plasmoniques. Pour les NPs de forme non sphériques, nous avons introduit la méthode BEM permettant d'obtenir les

réponses optiques d'une nanoparticule isolée de forme quelconque. Le modèle optique basé sur la théorie des milieux effectifs appelé SDEMT a été également introduit. Son utilité est importante pour les échantillons présentant une distribution de forme des nanoparticules.

Dans un second temps nous avons introduit le modèle thermique de Takami et ses limitations afin d'interpréter les mécanismes d'interaction laser-NPs. D'autres versions de ce modèle ont été données dans la littérature, cependant elles ne prennent pas en compte plusieurs paramètres influents dans l'interaction laser-NPs. Pour cela, nous avons développé pendant ce travail un modèle thermique appelé MTM (Modified Takami Model) qui prend en compte les pertes, l'orientation de la NP par rapport à la polarisation du faisceau laser incident, la forme temporelle de l'impulsion laser ainsi que la taille et la forme des NPs.

Ces modèles théoriques développés dans ce chapitre, seront appliqués dans les chapitres suivants pour comprendre les transformations de taille et de forme des nanoparticules au cours de l'exposition laser et fournir des explications sur les mécanismes à l'origine de ces transformations.

Nous allons voir par la suite que le modèle SDEMT permet de suivre in-situ les transformations de forme des NPs pendant l'irradiation laser en exploitant les spectres d'extinction mesurés en in-situ. Quant au modèle MTM, il apporte des informations précieuses sur les mécanismes de transformations de forme extraites du modèle SDEMT. Nous allons montrer également dans le chapitre 4 que ce modèle MTM permet de prédire et simuler les distributions de forme et de taille finales des NPs après l'exposition laser.

Références

1. M. M. Miller and A. A. Lazarides, Sensitivity of Metal Nanoparticle Surface Plasmon Resonance to the Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 21556–21565.
2. K.-S. Lee and M. A. El-Sayed, Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 19220–19225.
3. R. R. Letfullin, C. Joenathan, T. F. George and V. P. Zharov, Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer, *Nanomed.*, 2006, **1**, 473–480.
4. V. K. Pustovalov, A. S. Smetannikov and V. P. Zharov, Photothermal and accompanied phenomena of selective nanophotothermolysis with gold nanoparticles and laser pulses, *Laser Phys. Lett.*, 2008, **5**, 775–792.
5. V. P. Zharov, E. N. Galitovskaya, C. Johnson and T. Kelly, Synergistic enhancement of selective nanophotothermolysis with gold nanoclusters: Potential for cancer therapy, *Lasers Surg. Med.*, 2005, **37**, 219–226.
6. R. Omar, A. En Naciri, S. Jradi, Y. Battie, J. Toufaily, H. Mortada and S. Akil, One-step synthesis of a monolayer of monodisperse gold nanocubes for SERS substrates, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 10813–10821.
7. Z. A. Khan, R. Kumar, W. S. Mohammed, G. L. Hornyak and J. Dutta, Optical thin film filters of colloidal gold and silica nanoparticles prepared by a layer-by-layer self-assembly method, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 6877–6882.
8. A. Takami, H. Kurita and S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1226–1232.
9. A. Pyatenko, M. Yamaguchi and M. Suzuki, Synthesis of Spherical Silver Nanoparticles with Controllable Sizes in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 7910–7917.
10. D. Werner, S. Hashimoto and T. Uwada, Remarkable Photothermal Effect of Interband Excitation on Nanosecond Laser-Induced Reshaping and Size Reduction of Pseudospherical Gold Nanoparticles in Aqueous Solution, *Langmuir*, 2010, **26**, 9956–9963.
11. U. Hohenester, Simulating electron energy loss spectroscopy with the MNPBEM toolbox, *Comput. Phys. Commun.*, 2014, **185**, 1177–1187.

12. U. Hohenester and A. Trügler, MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles, *Comput. Phys. Commun.*, 2012, **183**, 370–381.
13. J. Waxenegger, A. Trügler and U. Hohenester, Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox: Consideration of substrates and layer structures, *Comput. Phys. Commun.*, 2015, **193**, 138–150.
14. A. Trügler, Optical Properties of Metallic Nanoparticles, *Springer International Publishing*, Cham, 2016, vol. 232.
15. A. Taflove and S. C. Hagness, Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method, *Artech House*, Boston, 3rd ed., 2005.
16. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Series in Materials Science, 1995, 25.
17. P. B. Johnson, R.W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 4370–4379.
18. P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte, *Ann. Phys.*, 1900, **308**, 369–402.
19. U. Kreibig, L. Genzel, OPTICAL ABSORPTION OF SMALL METALLIC PARTICLES, *Surf. Sci.*, 1985, **156**, 678-700.
20. Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui, Y. Zhang and A. En Naciri, Extended Maxwell-Garnett-Mie formulation applied to size dispersion of metallic nanoparticles embedded in host liquid matrix, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 044705 (1-9).
21. G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.*, 1908, **330**, 377–445.
22. C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, 1983.
23. Y. Battie, I. Izquierdo-Lorenzo, A. Resano-Garcia, A. E. Naciri, S. Akil, P. M. Adam and S. Jradi, Determination of gold nanoparticle shape from absorption spectroscopy and ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **421**, 301–309.
24. E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains, *Astrophys. J.*, 1973, **186**, 705-714.
25. V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán and F. J. García de Abajo, Modelling the optical response of gold nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1792.

26. A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. En Naciri, S. Akil and N. Chaoui, Experimental and theoretical determination of the plasmonic responses and shape distribution of colloidal metallic nanoparticles, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 134108 (1-9).
27. W. G. Egan and D. E. Aspnes, Finite-wavelength effects in composite media, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 5313–5320.
28. J. C. M. Garnett, Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, 1904, **203**, 385–420.
29. S. Berthier, Fonction diélectrique des milieux inhomogènes, *Ann. Phys.*, 1988, **13**, 503–595.
30. C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, 1998.
31. D. Werner, A. Furube, T. Okamoto and S. Hashimoto, Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump–Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8503–8512.
32. S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6152–6163.
33. A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki and T. Tsuji, Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles, *Laser Photonics Rev.*, 2013, **7**, 596–604.
34. S. Inasawa, M. Sugiyama and S. Koda, Size Controlled Formation of Gold Nanoparticles Using Photochemical Growth and Photothermal Size Reduction by 308 nm Laser Pulses, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**, 6705–6712.
35. Ph. Buffat, J-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 2287-2298
36. O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, M. Lee and A. Ben-Yakar, Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses, *J. Phys. Appl. Phys.*, 2008, **41**, 185501.
37. J. C. Miller, Optical properties of liquid metals at high temperatures, *Philos. Mag.*, 1969, **20**, 1115–1132.
38. F. Rudnitski, M. Bever, R. Rahmzadeh, K. Brieger, E. Endl, J. Groll and G. Hüttmann, Bleaching of plasmon-resonance absorption of gold nanorods decreases efficiency of cell destruction, *J. Biomed. Opt.*, 2012, **17**, 058003.

39. S. Inasawa, M. Sugiyama and Y. Yamaguchi, Bimodal Size Distribution of Gold Nanoparticles under Picosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9404–9410.

Chapitre III : Elaboration de NPs d’Au primaires par ablation laser en milieu liquide

Introduction

Ce troisième chapitre, entre dans la continuité des travaux de thèse d'A. Resano Garcia¹. Il a pour objet l'élaboration de manière *répétable* de NPs d'or de taille inférieure à 5 nm (particules primaires). Ce travail met l'accent sur l'étude de l'influence des paramètres critiques de l'expérience sur (i) la productivité horaire des NPs (ii) la taille et la largeur de leur distribution (iii) la répétabilité des propriétés des suspensions colloïdales obtenues.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du dispositif d'élaboration de NPs par ALML utilisé, son optimisation et son développement notamment par l'adjonction d'un dispositif de suivi in situ de la réponse optique de la suspension colloïdale. Ce dispositif sera dédié à l'étude fine de l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur l'évolution temporelle des caractéristiques des suspensions colloïdales d'or tout au long du processus d'ablation. Les résultats obtenus seront mis en lien avec l'évolution de la surface de la cible induite par les multiples impulsions laser et des simulations de dynamique des fluides qui rendent compte de l'écoulement local de la suspension à proximité de la surface de la cible.

1. Optimisation d'un dispositif basé sur l'irradiation horizontale d'une cible cylindrique mis en rotation à haute vitesse

1.1. Dispositif d'ablation laser en milieu liquide

La fig. 3.2 présente le schéma de principe de l'ensemble du dispositif expérimental d'ablation laser en milieu liquide. Ce dispositif répond à un cahier des charges cohérent avec les principes, étroitement liés, suivants:

- Simplicité de mise en œuvre
- Répétabilité des propriétés des suspensions colloïdales élaborées
- Limitation de l'interaction des NPs formées avec le faisceau laser
- Favorisation du transport de masse des NPs

Le choix de la longueur d'onde du laser, primordial dans cette expérience, est essentiellement dicté par les propriétés optiques de la suspension colloïdale. Que ce soit pour des suspensions colloïdales d'Au ou d'Ag, la longueur d'onde fondamentale d'un laser Nd :YAG (1064 nm) se justifie par son éloignement de leurs bandes de résonance plasmon respectives. Dans ces conditions que l'on peut qualifier de « hors résonance », l'absorbance de ces suspensions est très faible à concentration modérée.

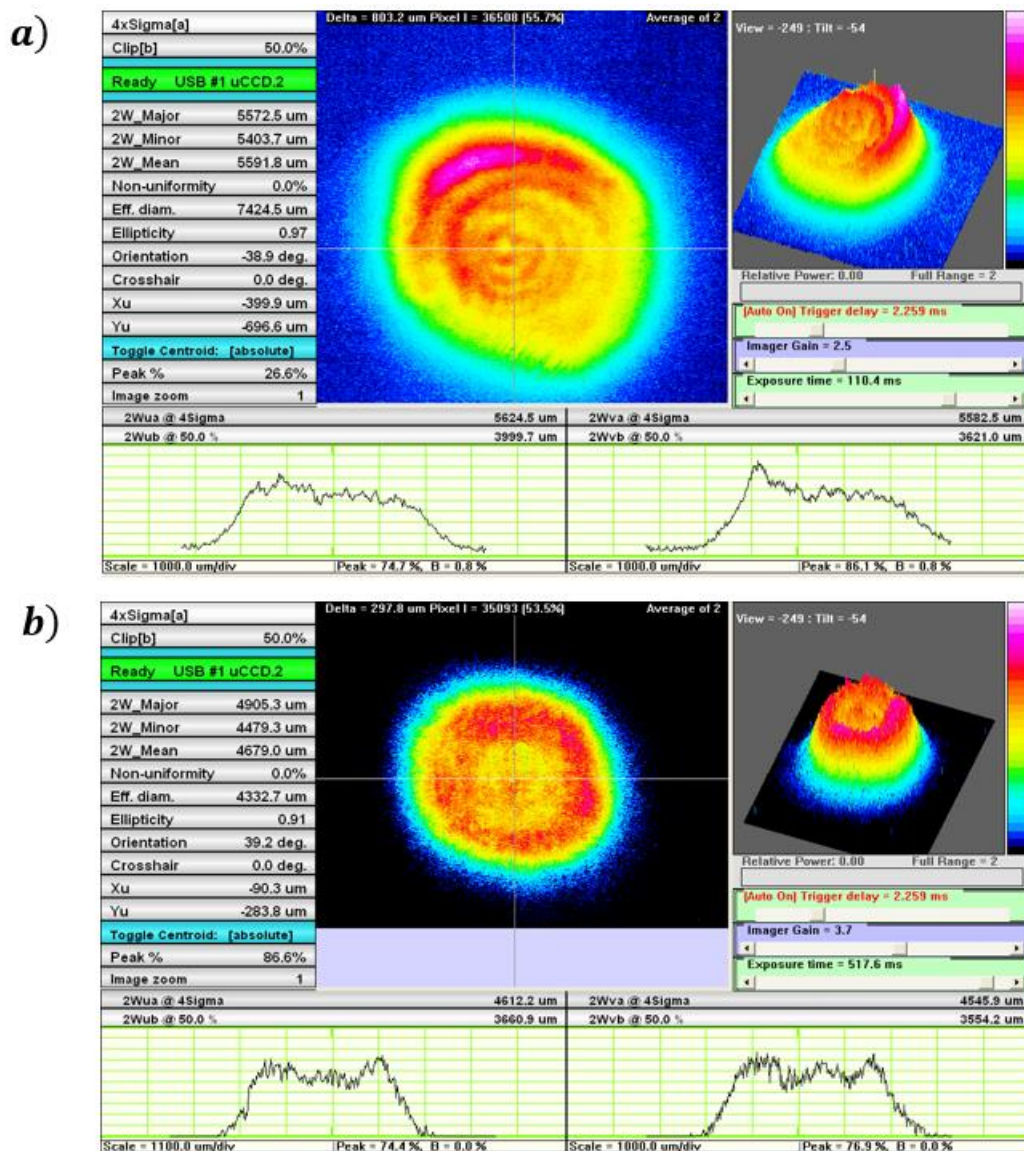


fig. 3.1 : Profil spatial du faisceau laser a) sans et b) avec apodiseur.

Outre sa longueur d'onde, le laser Nd:YAG utilisé (Surelite I-10, Continuum) délivre des impulsions de durée 6 ns (largeur à mi-hauteur), d'énergie maximale 400 mJ/impulsion à une cadence de tir de 10 Hz. Le profil spatial du faisceau laser a été modifié au moyen d'un apodiseur intra-cavité qui permet d'atténuer les points chauds dus à la configuration de pompage elliptique de la cavité laser. La fig. 3.1 montre l'effet de l'apodiseur sur le profil spatial du faisceau en champ proche. La suppression des points chauds et l'homogénéisation du profil spatial du faisceau après apodisation sont bien mis en évidence (fig. 3.1 b). L'apodisation a également pour conséquence la réduction du diamètre et de l'énergie du faisceau de l'ordre de 10%. Le diamètre du faisceau apodisé en sortie du laser est de l'ordre de 4 mm.

Le faisceau est dirigé vers la cible à l'aide de miroirs dichroïques de réflexion maximale à 1064 nm et à un angle d'incidence de 45°. Un atténuateur extracavité (Altechna) est utilisé afin de permettre un réglage précis de l'énergie du laser et d'assurer une bonne stabilité d'impulsion-à-impulsion (<2%). Celui-ci est basé sur l'association d'une lame demi-onde en quartz et de deux films minces polariseurs qui permettent de séparer les composantes s et p du faisceau incident en deux faisceaux distincts parallèles. La composante p est dirigée vers la cible tandis que la composante s est piégée. Le rapport de transmission entre les deux composantes, et donc l'énergie du faisceau, est régulé par rotation de la lame demi-onde autour de l'axe optique.

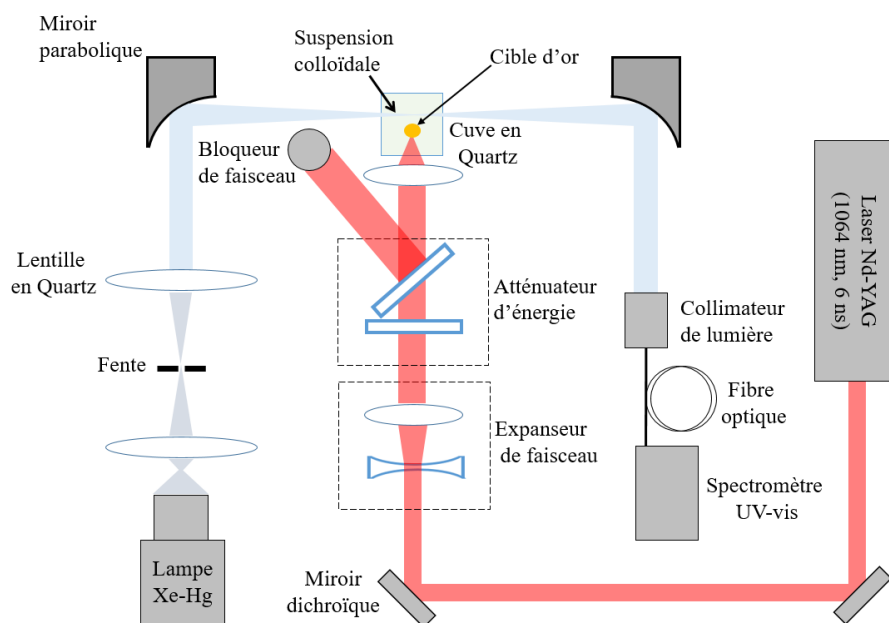


Fig. 3.2 : Montage expérimental du système d'ablation laser en milieu liquide avec le dispositif de suivi in situ et en temps réel de l'absorbance de la suspension colloïdale.

L'absorption du laser par la suspension peut-être davantage réduite en minimisant la distance parcourue par le faisceau dans la suspension. A cette fin, le laser est focalisé sur la cible à l'aide d'une lentille plan-convexe de courte distance focale ($f=30$ mm, Throlabs). La distance parcourue par le faisceau laser dans la suspension jusqu'à la cible est ainsi fixée à 12 mm. Un extenseur de faisceau (X2) a été disposé en amont afin de limiter la fluence et ainsi protéger de l'endommagement l'atténuateur, la lentille de focalisation et la face d'entrée de la cuve. Le diamètre de la tache laser sur la cible a été fixé à environ 800 μm par un positionnement précis de la lentille de focalisation à l'aide d'une platine micrométrique. La cuve contenant le liquide dans lequel est immergé la cible métallique est en verre borosilicaté (700-000-20-10, Hellma). Elle est de forme parallélépipédique de dimensions extérieures de $L \times H \times l = 55 \times 53 \times 25$ mm et l'épaisseur de ses parois est de 2.5 mm.

La cible, de forme cylindrique, se compose d'un tube en or (99,9 %, Neyco) de longueur 10 mm et de diamètres interne et externe de 8 et 10 mm, respectivement, emmanché de force dans un cylindre en inox de diamètre externe 8 mm. La cible est reliée à l'axe d'un moteur à courant direct sans balais (brushless) (BLDC58, McLennan) par l'intermédiaire d'une tige qui prolonge la cible. Le moteur est commandé par un dispositif électronique qui permet de faire varier sa vitesse de rotation dans une gamme de 90 à 3000 tours/min. Le moteur et la cible sont maintenus verticalement à l'aide d'un support (présenté en annexe) dont la hauteur est réglable par une platine micrométrique. La cible est immergée verticalement dans la cuve contenant 20 mL d'eau déionisée de conductivité $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Les positions des sillons irradiés sur la cible ont été repérées par leur hauteur z sur le cylindre en prenant pour référence le plan de symétrie transverse du cylindre dont la hauteur z a été arbitrairement fixée à zéro. Ainsi, les sillons repérés par des valeurs de z positives et négatives se situent respectivement au-dessus et en-dessous de ce plan. La cible cylindrique reliée au moteur est maintenue verticalement dans la cuve à une distance fixe de 5 mm au-dessus du fond de la cuve. Afin de garder constante cette distance, le réglage de la hauteur du sillon z est effectué à l'aide d'une platine micrométrique qui permet de déplacer l'ensemble moteur, cuve et cible par rapport au faisceau laser incident. En somme, l'irradiation de la cible peut être effectuée à différentes hauteurs sans que soit modifiée la position de la cible dans la cuve.

Le spectre d'extinction des suspensions colloïdales est suivi *in situ* par un dispositif de spectrophotométrie UV-visible. La source lumineuse est une lampe à décharge de xénon-mercure (Xe-Hg) de 200 W (Newport, 6290). Le faisceau issu de la source éclaire une fente

de largeur 400 μm placée dans le plan focal de deux lentilles plan-convexe en silice fondue de distance focale 200 mm. L'image de la fente est focalisée dans la cuve à l'aide d'un miroir parabolique hors axe à 90° de distance focale 150 mm (Edmund Scientifics). Le faisceau transmis est collimaté par un miroir identique et collecté par la fente d'entrée d'un spectrophotomètre UV-vis compact (Avaspec 2048L, Avantes) de gamme spectrale 200 – 1100 nm via une fibre optique et un collecteur de lumière. Le spectre d'extinction à un instant t est déterminé à partir du rapport des flux lumineux transmis de la suspension colloïdale à cet instant t $I(\lambda, t)$ et de l'eau $I(\lambda, t = 0)$ selon l'expression :

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (3.1)$$

avec $l = 2 \text{ cm}$ l'épaisseur de la cellule.

Les spectres ont été enregistrés dans une gamme spectrale de 400 nm à 900 nm avec une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz.

1.2. Mode opératoire

1.2.1. Préparation de la cible avant les séries de manipulations

Un soin particulier a été porté à la préparation de la surface de la cible. Cette dernière est successivement polie avec du papier abrasif (carbure de silicium, Buehler) de grain P4000, abondamment rincée à l'eau désionisée afin de supprimer d'éventuels résidus de polissage et séchée. Elle est ensuite soumise pendant 5 minutes à un bain à ultrasons d'acétone puis dans d'éthanol et plongée durant 10 minutes dans de l'eau désionisée.

1.2.2. Préparation de la cuve avant les séries de manipulations

Avant chaque expérience, la cuve est plongée environ 30 min dans une solution à 1% de SDS (HellmanexIII, Hellma). Ceci afin d'éliminer les nanoparticules incrustées sur les parois

internes de la cuve. La cuve est ensuite abondamment rincée à l'eau désionisée puis successivement à l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol puis séchée avant d'introduire 20 ml d'eau désionisée.

1.2.3. Détermination des conditions expérimentales d'élaboration

L'ensemble des paramètres expérimentaux conduisant à l'obtention, de manière répétable, de colloïdes stables d'or dans l'eau pure a optimisé sur la base de travaux antérieurs relatifs aux suspensions colloïdales d'argent (Thèse A. Resano Garcia). Le dispositif utilisé au cours de ces travaux a été amélioré en ayant recours à des détrompeurs mécaniques permettant de positionner de manière précise, répétable et sans réglage préliminaire la cuve, le moteur et la cible selon des paramètres optimaux prédéfinis. Un support unique recevant ces trois composants a été conçu et réalisé à ces fins. Ce support, présenté à l'annexe 1 de ce mémoire, est monté sur une platine micrométrique permettant de translater l'ensemble cuve/cible selon la direction verticale afin de pouvoir irradier la cible à différentes hauteurs. Des conditions d'élaboration dites « de référence » sont reportés dans le tableau 3.1 en noir et les paramètres étudiés (variés) sont présentés en rouge.

Laser	
Longueur d'onde (nm)	1064
Diamètre du faisceau (mm)	4
Cadence de tir (Hz)	10
Energie (mJ)	50 +/- 3
Diamètre de la tache (μm)	800 +/- 100
Durée d'ablation (min)	10 et 60
Fluence (J. cm^{-2})	10
Cible	
Nature	Or (99.99%)
Diamètre (mm)	10
Hauteur (mm)	10
Polissage	Polie (P4000)
Vitesse de rotation (tours/min)	90 à 3000
Liquide	
Nature	Eau désionisée
Conductivité ($\mu\text{S. cm}^{-1}$)	$1 \pm 0,2$
Volume (mL)	20
Epaisseur de liquide devant la cible (mm)	12

Tableau 3.1 : Paramètres des expériences d'élaboration des suspensions colloïdales d'Or par ablation laser en milieu liquide.

1.3. Optimisation du dispositif d'ablation laser en milieu liquide.

Le dispositif d'ALML a été adapté à l'élaboration de NPs d'Or dans l'eau pure avec pour but l'obtention, de manière répétable, de NPs primaires² de diamètre inférieur à 5 nm et de faible indice de polydispersité. La possibilité d'obtenir des particules primaires, c'est-à-dire celles issues du processus primaire de coalescence se déroulant au sein de la bulle de cavitation a été étudiée dans nos travaux antérieurs². La possibilité de générer une suspension colloïdale constituée essentiellement de NPs primaires nécessite la limitation de l'interaction du faisceau laser avec les NPs formées en suspension. Outre, le choix judicieux de la longueur d'onde du laser, celle-ci résulte également (i) de l'amélioration du processus de transfert de masse par la

mise en rotation à haute vitesse de la cible et (ii) de la grande ouverture numérique de la lentille de focalisation.

1.3.1. Amélioration du processus de transfert de masse

La mise en rotation à haute vitesse de la cible permet de limiter l'interaction du faisceau laser avec les NPs formées devant la cible. Celles-ci sont rapidement transportées hors de la zone d'interaction du laser devant la cible par le mouvement du fluide engendré par la rotation. En l'absence de mouvement de convection forcée du fluide, les NPs générées à chaque impulsion sont transportées dans la suspension par diffusion et par convection naturelle liées respectivement aux gradients de concentration et de température régnant au sein de la suspension. Compte tenu de la lenteur de ces processus par rapport à l'intervalle de temps entre deux impulsions laser consécutives (100 ms), une couche optiquement épaisse de NPs peut se former devant la cible. L'absorption du faisceau laser par cette couche a pour conséquence (i) de réduire l'énergie incidente sur la cible et donc réduire la masse ablatée et la productivité horaire des NPs et (ii) d'induire des modifications de taille et de formes sur les NPs issues du processus primaire de coalescence s'accumulant devant la cible par fusion ou vaporisation selon leur distance à la cible^{3,4}.

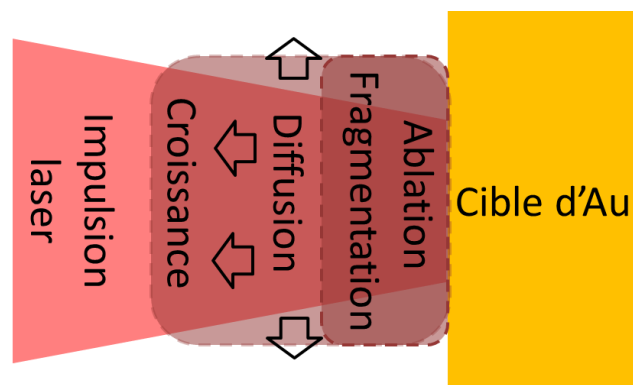


Fig. 3.3 : Processus d'interaction de l'impulsion laser avec les NPs s'accumulant devant la cible et ses conséquences sur les modifications de tailles et de formes

La fig. 3.3 schématise les processus d'interaction de l'impulsion laser avec les NPs formées et s'accumulant devant la cible ainsi que leurs conséquences sur les modifications de tailles et de formes des NPs.

1.3.2. Ouverture de la lentille de focalisation

Les processus de transition de phase que subissent les NPs en suspension dans le trajet du faisceau dépendent de l'évolution de la fluence du laser tout au long de son parcours dans la suspension jusqu'à la cible. La fig. 3.4 montre l'évolution de la fluence en fonction de la distance à la surface de la cible. Celle-ci est étroitement liée à l'ouverture de la lentille de focalisation puisque d'elle dépend le gradient de fluence du laser dans la suspension. Ceci justifie le choix de la lentille de focalisation de grande ouverture (f/1,2) qui permet de minimiser la valeur de la fluence du faisceau laser le long de la majeure partie de son parcours dans la suspension. La fig. 3.4 montre l'évolution de la fluence du laser ainsi que le volume irradié en fonction de la distance à la cible.

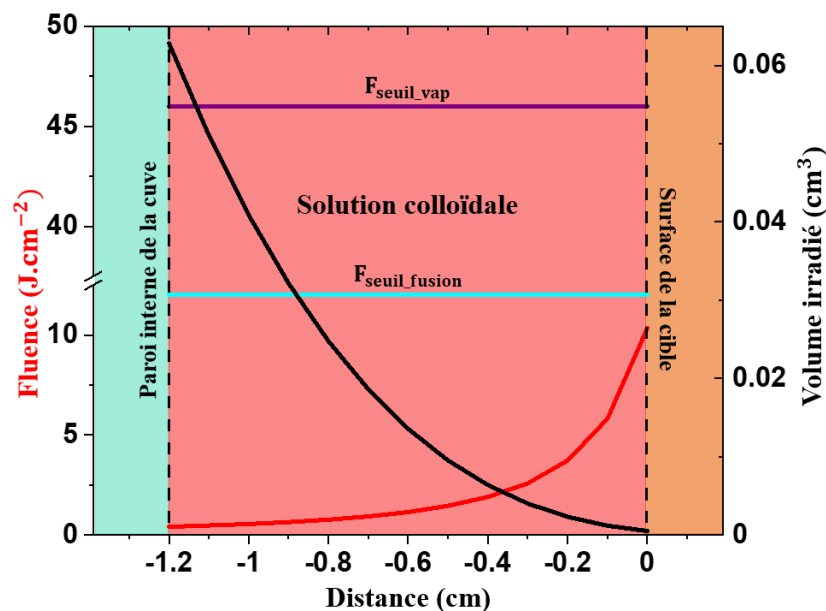


Fig. 3.4 : Evolution de la fluence du laser et du volume de suspension irradié en fonction de la distance à la surface de la cible. Les lignes horizontales indiquent les seuils de fusion (F_{seuil_fusion}) et de vaporisation (F_{seuil_vap}) calculés pour des NPs de 5 nm de diamètre en utilisant le modèle MTM.

Le volume de suspension colloïdale contenu dans le faisceau laser est trois ordre de grandeur plus faible que le volume global de la solution (fig. 3.4). De plus, les fluences seuils de vaporisation et de fusion calculées pour une NP sphérique de diamètre de 5 nm sont supérieures à la fluence du laser sur la cible et a fortiori dans la suspension. Ainsi, dans les conditions expérimentales de référence, les NPs synthétisées sont des NPs primaires.

Une série de suspensions colloïdales d'Or a été élaborée selon les conditions expérimentales de référence (tableau 3.1) à une vitesse de rotation de la cible de 600 tours/min. Les images MET et la distribution en taille (diamètre de Féret minimum) des NPs d'Or après 10 min et 60 min. d'ablation sont présentées sur la fig. 3.5.

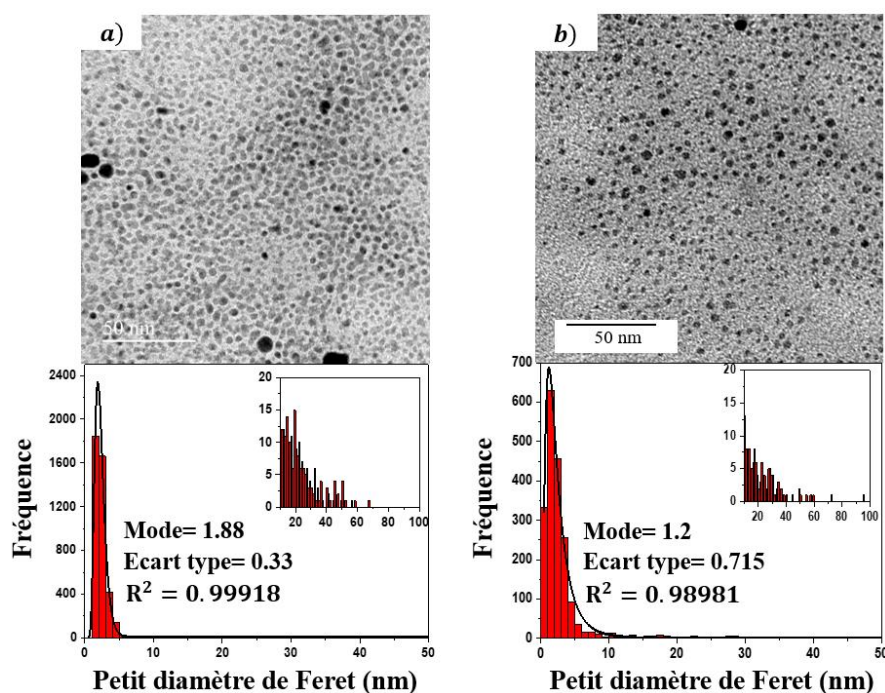


Fig. 3.5 : Image MET des NPs d'or synthétisées dans les mêmes conditions expérimentales pendant (a) 10 min et (b) 60 min.

D'un point de vue qualitatif, les images MET révèlent des tailles et des morphologies de NPs qui paraissent à première vue semblables et ceci quel que soit la durée de l'ablation. Une grande majorité des NPs obtenues présentent une forme sphérique avec un diamètre bien

inférieur à 10 nm. Les images MET révèlent cependant un certain nombre de NPs de formes allongées présentant des rapports d'aspects parfois très inférieurs à 1.

La distribution en taille des NPs effectuées sur un échantillon de plusieurs milliers de NPs confirme ce qu'il ressort, à première vue, des images MET. Il est en effet observé que la taille moyenne des NPs reste sensiblement constante et (ii) que l'écart-type de la distribution ne semble peu affecté par la durée d'ablation et ceci quel que soit la durée de l'exposition de la cible aux impulsions laser.

1.3.3. Suivi in situ de l'extinction des suspensions colloïdales produites en fonction du temps d'ablation

Le dispositif de suivi in situ par spectrophotométrie UV-visible a permis de déterminer l'évolution de la réponse optique des suspensions colloïdales durant le processus d'ablation de la cible. La fig. 3.6 présente l'évolution des spectres d'extinction normalisés d'une suspension colloïdale en fonction du temps d'ablation de la cible mise en rotation à une vitesse de 600 tours/min. Les spectres ont été normalisés au maximum de la bande de résonance plasmon. Il apparaît clairement que la position de la bande de résonance plasmon et sa largeur à mi-hauteur reste inchangée tout au long de la durée de l'ablation. Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux obtenus par microscopie électronique et confirment donc la constance des caractéristiques des NPs tout au long du processus d'ablation. Le fait que les distributions en taille et en forme des NPs produites n'évoluent pas en fonction de la durée d'ablation exclut la contribution d'un processus secondaire de fragmentation et/ou de croissance induit par l'interaction avec le laser.

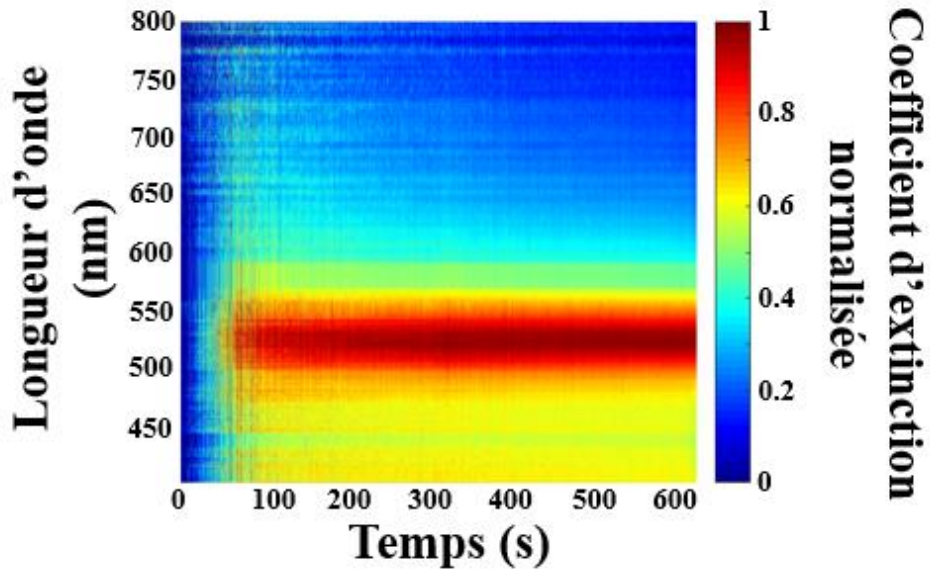


Fig. 3.6 : Evolution du coefficient d'extinction normalisée en fonction du temps d'ablation d'une cible d'or pendant 5 min.

Les NPs d'Or synthétisées dans les conditions de référence à une vitesse de rotation de la cible de 600 tours/min possèdent toutes les caractéristiques des NPs primaires. Dans la section suivante, l'influence de la vitesse de rotation sur la distribution en taille des NPs et les caractéristiques optiques des suspensions colloïdales fait l'objet d'une étude systématique.

2. Etude de l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur les caractéristiques des suspensions colloïdales et la productivité.

La possibilité de générer des NPs primaires d'Or de taille inférieure à 5 nm a été démontré dans les conditions expérimentales de référence à une vitesse de rotation de la cible de 600 tours/min. Nous étudions dans ce qui suit, l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur les propriétés des suspensions colloïdales produites et sur la productivité. Toutes les expériences ont été menées dans les conditions de référence à l'exception de la vitesse de rotation de la cible qui a été variée de 90 à 3000 tours/min.

2.1. Analyses des propriétés optiques des NPs synthétisées à différentes vitesses de rotation

Les spectres d'extinction des suspensions colloïdales d'Au à différentes vitesses de rotation de la cible ont été systématiquement déterminées à l'issue de chaque expérience de manière ex situ par spectrophotométrie UV-visible. La fig. 3.7 montre les spectres d'extinction bruts (fig. 3.7 a) et normalisés (fig. 3.7 b) au maximum du coefficient d'extinction des suspensions colloïdales élaborées à différentes vitesses de rotation.

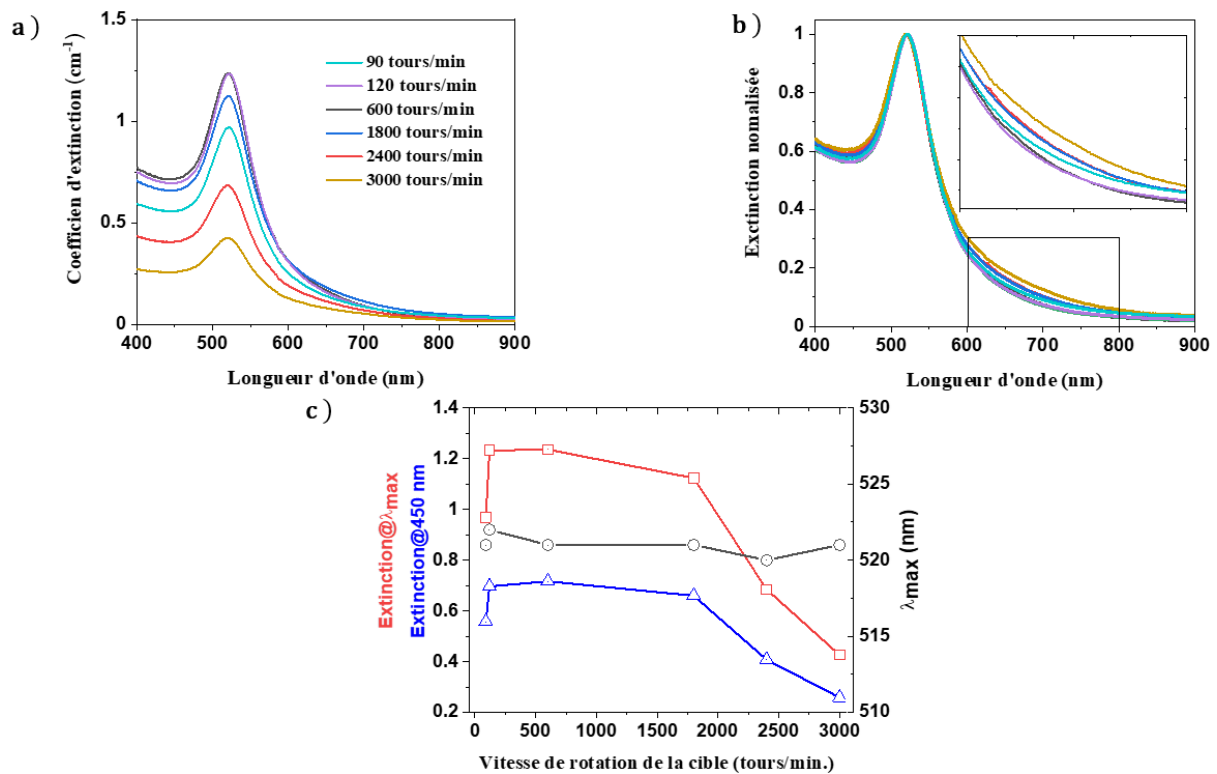


Fig. 3.7 : Spectres d'extinction pour des suspensions synthétisées par ALML à différentes vitesses de rotation après une heure d'exposition de la cible aux impulsions laser.

Au vu des spectres d'extinction bruts (fig. 3.7 a), il apparaît clairement que l'amplitude de la bande plasmon dépend de la vitesse de rotation de la cible. Son évolution en fonction de la vitesse rotation montre qu'il existe une gamme de vitesses, 120 et 600 tours/min., à laquelle elle est maximale (fig. 3.7 c). Dans cette gamme, le coefficient d'extinction à 450 nm (transitions interbandes), qui est corrélé à la fraction volumique (ou masse) des NPs, présente

également une valeur maximale. On note cependant que les spectres normalisés (fig. 3.7 b) sont à première vue similaires. Ces résultats sembleraient indiquer que si la vitesse de rotation de la cible influe notablement sur la quantité de matière produite, son influence sur les caractéristiques des NPs produites serait a priori peu significative. La vitesse de rotation a également peu d'influence sur la position de la bande plasmon (fig. 3.7 c) qui reste centrée à 521 ± 1 nm dans tous les cas. Un examen plus attentif de la queue d'extinction du spectre (fig. 3.7 b, encart) dans la gamme spectrale s'étendant de 600 à 800 nm révèle cependant des différences significatives de coefficient d'extinction. Les spectres des suspensions colloïdales produites à plus hautes vitesses (1800, 2400 et 3000 tours/min.) présentent des valeurs d'extinction plus élevées dans cette gamme spectrale que celles produites à plus faibles vitesses. Ces différences peuvent être attribuées à la contribution des NPs de plus grandes tailles et/ou de formes allongées⁵.

2.2. Suivi de l'évolution de la fraction volumique en fonction de la durée d'ablation et la vitesse de rotation de la cible.

Les suspensions colloïdales d'Or présentées précédemment sont obtenues après une heure d'exposition de la cible aux impulsions laser dont la cadence de tir a été fixée à 10 Hz. Ainsi, au cours d'une expérience la cible est soumise à un total de 36000 impacts laser. Une des problématiques majeures soulevées dans ces travaux concerne l'augmentation de la productivité horaire de NPs d'Or c'est-à-dire la masse totale de NPs produites en une heure. Cette dernière étant étroitement liée à la masse ablatée à chaque impulsion du laser, il convient donc d'étudier les facteurs déterminant l'évolution de la masse de NPs d'Or produites en fonction du temps. Pour répondre à cette problématique, une étude de suivi in situ de la masse ablatée en fonction du temps a été menée à l'aide du dispositif de spectrophotométrie UV-visible. Les caractéristiques principales des spectres d'extinction obtenus in situ et en fonction du temps d'ablation ont été reliés à la fraction volumique (ou massique), la taille et la forme des nanoparticules. Nous avons en effet montré dans le chapitre II, qu'il était possible d'extraire l'évolution de la fraction volumique des NPs synthétisées en fonction du temps d'ablation à partir des spectres d'extinction en utilisant ce modèle SDEMT.

Ce modèle a été appliqué à la simulation de l'évolution du coefficient d'extinction à la longueur d'onde de 415 nm (transition interbande) en fonction de la fraction volumique pour

100 distribution différentes de NPs d'Or de forme aléatoire (fig. 3.8). Le choix de la longueur d'onde 415 nm plutôt que celle de 450 nm, plus couramment utilisée pour l'or, est justifié par un meilleur rapport signal sur bruit. La fig. 3.8 présente les résultats des simulations qui montrent que la valeur du coefficient d'extinction à 415 nm est une fonction linéaire de la fraction volumique des NPs d'Or dans la suspension colloïdale.

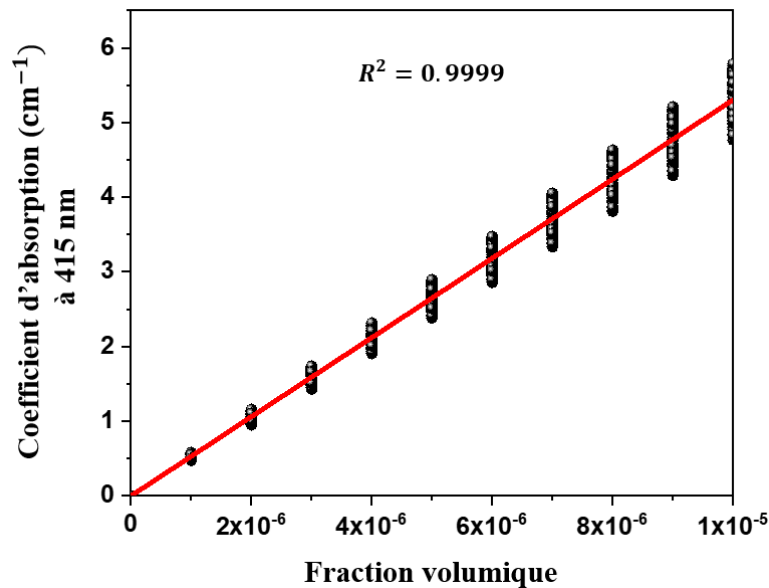


Fig. 3.8 : Simulation par le modèle SDEMT de l'évolution du coefficient d'extinction à 415 nm d'une suspension colloïdale d'or en fonction de la fraction volumique en NPs d'or pour 100 distribution de formes différentes.

L'excellente corrélation entre le coefficient d'extinction à 415 nm et la fraction volumique s'explique par le fait que dans le domaine spectral des transitions interbandes, le coefficient d'extinction est quasiment indépendant de la distribution de forme de NPs.

Les spectres d'extinctions des suspensions colloïdales ont été enregistrés tout au long du processus d'ablation de la cible avec une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. L'évolution de la fraction volumique des NPs d'or en fonction de la durée d'exposition de la cible aux impulsions laser a été extraite à partir des résultats de l'ajustement linéaire de l'évolution du coefficient d'extinction en fonction de la fraction volumique (fig. 3.8).

La fig. 3.9 montre l'évolution de la fraction volumique des NPs d'or calculée à partir des spectres d'extinction en fonction de la durée d'exposition aux impulsions laser et ceci pour plusieurs vitesses de rotation de la cible.

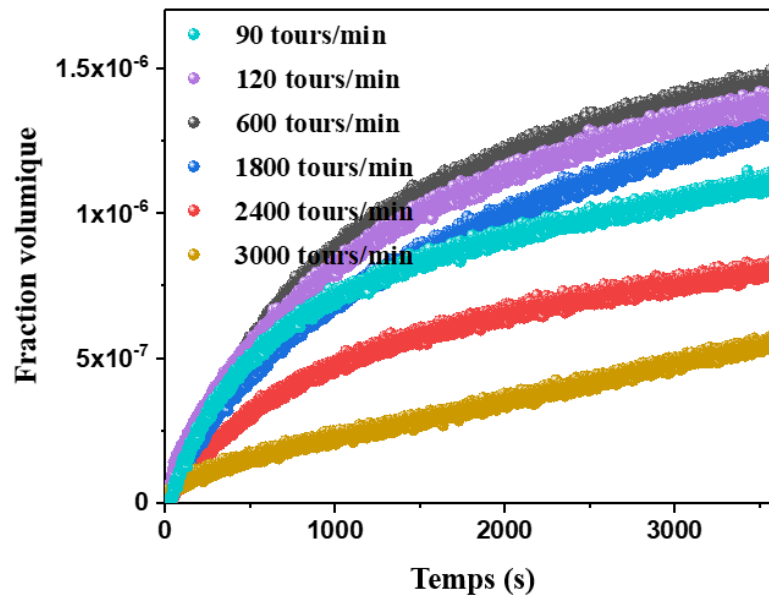


Fig. 3.9 : Evolution de la fraction volumique des NPs synthétisées dans les conditions de référence à différentes vitesses de rotation. Dans chaque expérience la cible a été irradiée à la même hauteur.

Les résultats de ces expériences montrent la dépendance de l'évolution temporelle de la fraction volumique à la vitesse de rotation de la cible selon une loi non linéaire. Il convient de préciser qu'avant environ 10 s, les concentrations des suspensions colloïdales sont en-deçà du seuil de détection du dispositif de spectrophotométrie. Les évolutions observées pour les basses vitesses de rotation de la cible (120 et 600 tours/min) se distinguent nettement par leur évolution plus rapides que de celles obtenues à haute vitesse. Ceci traduit une dépendance de la masse ablatée par impulsion laser au temps d'ablation et à la vitesse de rotation de la cible. Puisque la fraction volumique est proportionnelle à la fraction massique, l'évolution de la masse ablatée par impulsion peut être déterminée en dérivant par rapport au temps l'évolution de la fraction volumique. La fig. 3.10 montre les évolutions de la masse ablatée par impulsion laser (en ng/impulsion) en fonction du temps d'ablation et pour plusieurs vitesses de rotation de la cible.

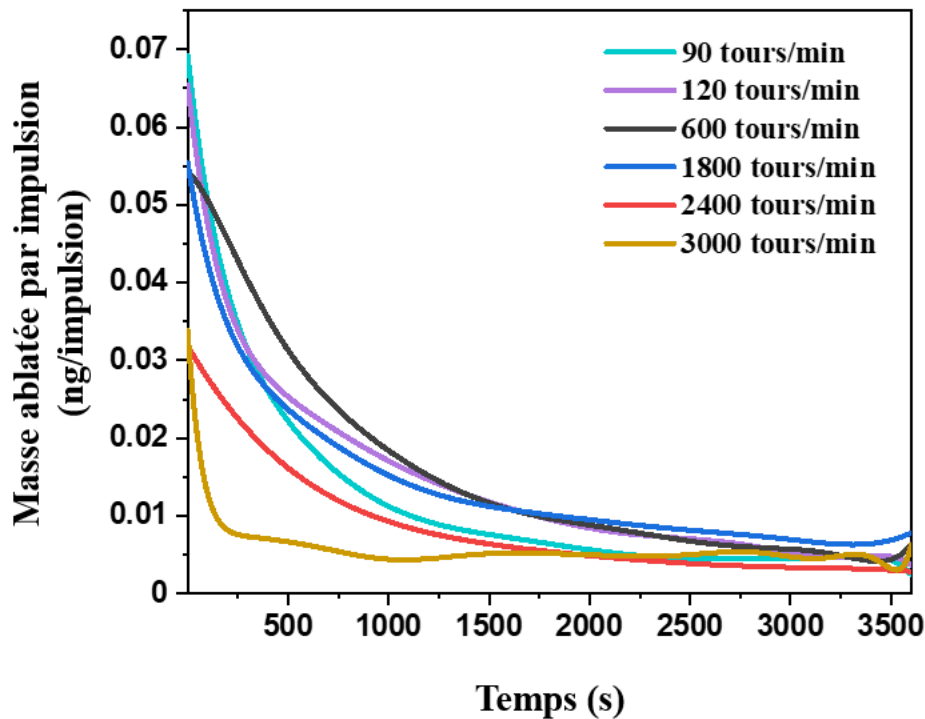


Fig. 3.10 : Evolution de la masse ablatée par impulsion laser à différentes vitesses de rotation de la cible.

Dans les premiers instants de l'exposition de la cible aux impulsions laser, la masse ablatée par impulsion est globalement d'autant plus faible que la vitesse de rotation de la cible est élevée. En revanche, elle diminue d'autant plus rapidement que la vitesse de rotation de la cible est faible. Il est intéressant de relever que les évolutions de la masse ablatée tendent vers la même valeur au bout d'une heure et ceci quel que soit la vitesse de rotation. Ceci semble indiquer une cause commune à sa diminution à long terme qui pourrait être associée à une forme de régime d'équilibre résultant de l'évolution d'un ou plusieurs paramètres. Plusieurs hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer ce comportement.

La première hypothèse qui peut être invoquée est l'atténuation du faisceau laser par *le volume* de la suspension colloïdale. Cependant compte tenu de la faible section efficace d'extinction du faisceau laser à la longueur d'onde de 1064 nm, cette hypothèse reste peu plausible. Si l'accumulation de NPs devant la cible, tel que suggérée par Tsuji *et al.*⁴, est également à exclure et ceci en particulier à haute vitesse de rotation de la cible, elle pourrait cependant expliquer la différence de comportement observée entre les évolutions obtenues aux vitesses

de 90 et de 120 tours/min dans les premiers instants de l'exposition de la cible au laser. Il est en effet noté que l'évolution temporelle de la masse ablatée chute beaucoup plus rapidement à 90 tours/min qu'à 120 tours/min. Ceci supposerait donc que le transport de masse à faible vitesse (90 tours/min) n'est pas suffisamment efficace pour éviter l'accumulation de NPs devant la cible.

2.3. Effet de la texturation de la cible sur les évolutions temporelles de la fraction volumique de la masse ablatée par impulsion laser.

La texturation de la surface de la cible induite par les multiples impacts du laser pourrait également expliquer la diminution de la masse ablatée^{6,7}. Plusieurs études d'interaction laser matière *en milieu gazeux* ont démontré les effets de la texturation de la surface sur l'évolution temporelle de la masse ablatée. Dans des expériences de dépôt de couches minces par ablation laser de cibles d'oxydes, Foltyn *et al.*⁶ ont observé des décroissances exponentielles, telles que celles observées sur la fig. 3.10, du taux de déposition en fonction du nombre d'impact laser au même endroit de la cible. Ces auteurs attribuent ces évolutions au développement de structures colonnaires et coniques sur la surface irradiée de la cible. Une étude indépendante menée par Lichtenwalner *et al.*⁷ a conduit aux mêmes conclusions.

Avant chaque expérience, la cible est polie et nettoyée selon la procédure décrite précédemment. Lorsque qu'une ablation est menée dans les mêmes conditions expérimentales à partir d'une cible fraîchement polie, il est observé que les évolutions temporelles de la fraction volumique et de la masse ablatées par impulsion sont identiques. Afin de vérifier l'effet de la texturation de surface sur l'évolution la fraction volumique, deux suspensions colloïdales ont été générées dans les conditions identiques de référence à 600 tours/min. La première suspension a été générée par l'ablation d'une cible fraîchement polie et la seconde par ablation de cette même cible sur le sillon d'ablation résultant de la première expérience après rinçage de la cible et renouvellement de l'eau. La fig. 3.11 montre une comparaison des évolutions de la fraction volumique des deux suspensions colloïdales ainsi générées.

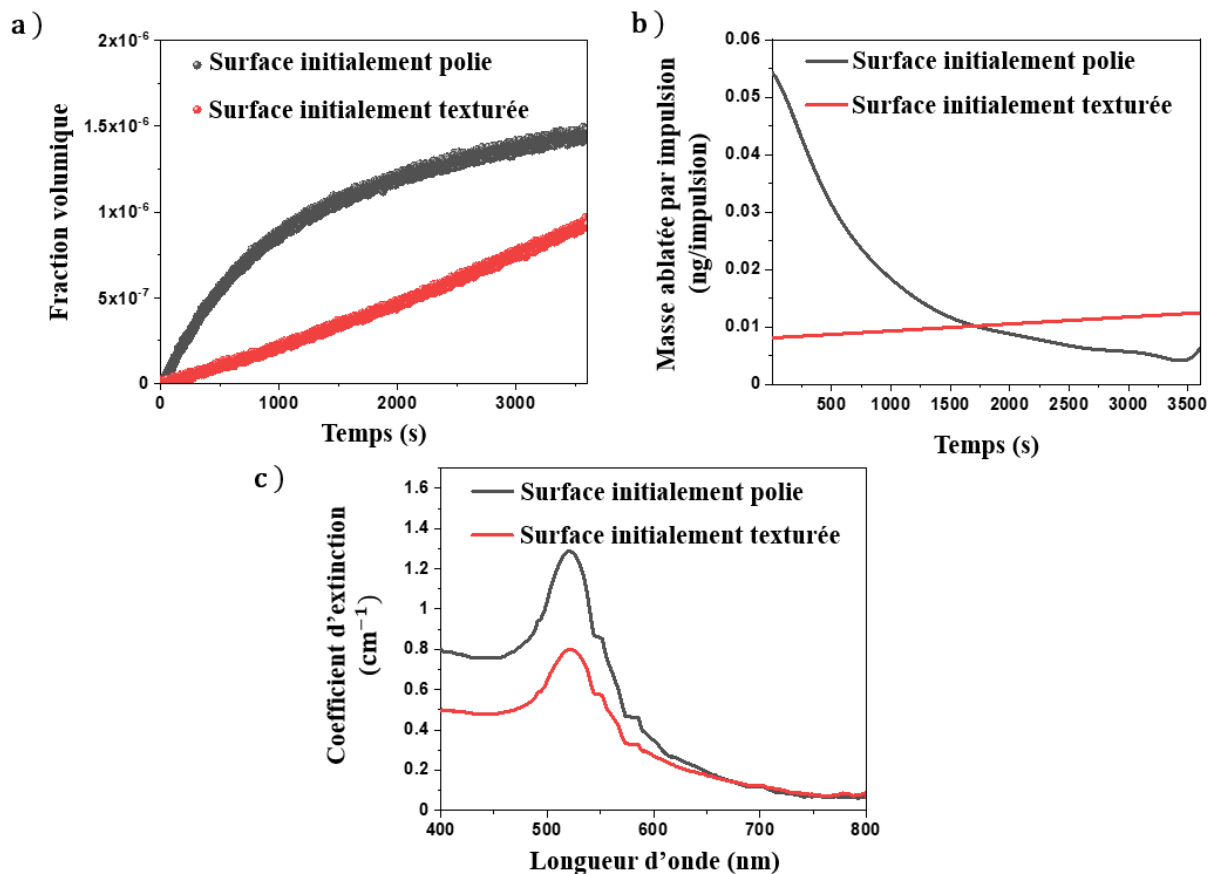


Fig. 3.11 : Evolutions (a) de la fraction volumique et (b) de la masse ablatée par impulsion en fonction de la durée d'ablation d'une cible fraîchement polie (surface initialement polie) et sur le sillon d'ablation résultant de la première expérience (surface initialement texturée). (c) Spectres d'extinction de deux suspensions colloïdales.

La fraction volumique de la suspension colloïdale générée par irradiation de la surface polie évolue rapidement et de manière linéaire dans les premiers instants avant de fléchir progressivement au-delà d'environ 400 s. Par contre, celle résultant de l'irradiation du sillon évolue de manière quasi-linéaire durant toute la durée de l'expérience avec une pente faible mais plus régulière. L'évolution temporelle de la masse ablatée par impulsion montre une décroissance exponentielle qui tend vers une valeur stationnaire aux longues durées d'ablation dans le cas de la cible initialement polie. Cependant cette évolution reste constante dans le cas de l'ablation de la cible initialement texturée. Ce régime stationnaire est proche de l'évolution de la masse ablatée par impulsion sur la cible initialement texturée.

La cible avant et après irradiation a été examinée par microscopie électronique à balayage. La fig. 3.12 (a) présente la surface fraîchement polie de la cible agrandie 100 fois. A cette

échelle, la surface est lisse et présente peu d'aspérités de surface mises à part quelques rayures de l'ordre du micromètre de large, résultant de l'opération de polissage. La fig. 3.12 (b) montre une vue générale du sillon résultant d'une heure d'exposition aux impulsions laser. Le sillon présente une largeur d'environ 800 μm . Il est intéressant de noter qu'en dehors des limites du sillon, où la tache laser présente une densité d'énergie faible, des traces d'ablation sont tout de même observées. Ces zones ablatées en dehors du sillon correspondent à des défauts de surfaces initialement présents sur la surface polie tels que des rayures micrométriques, des trous ou des résidus de polissage. La fig. 3.12 (c) montre une image agrandie du bord du sillon. Selon Nichols *et al.*⁸, la présence de ces défauts de surface dont la taille est voisine de la longueur d'onde du laser contribue à baisser localement le seuil d'ablation de la cible.

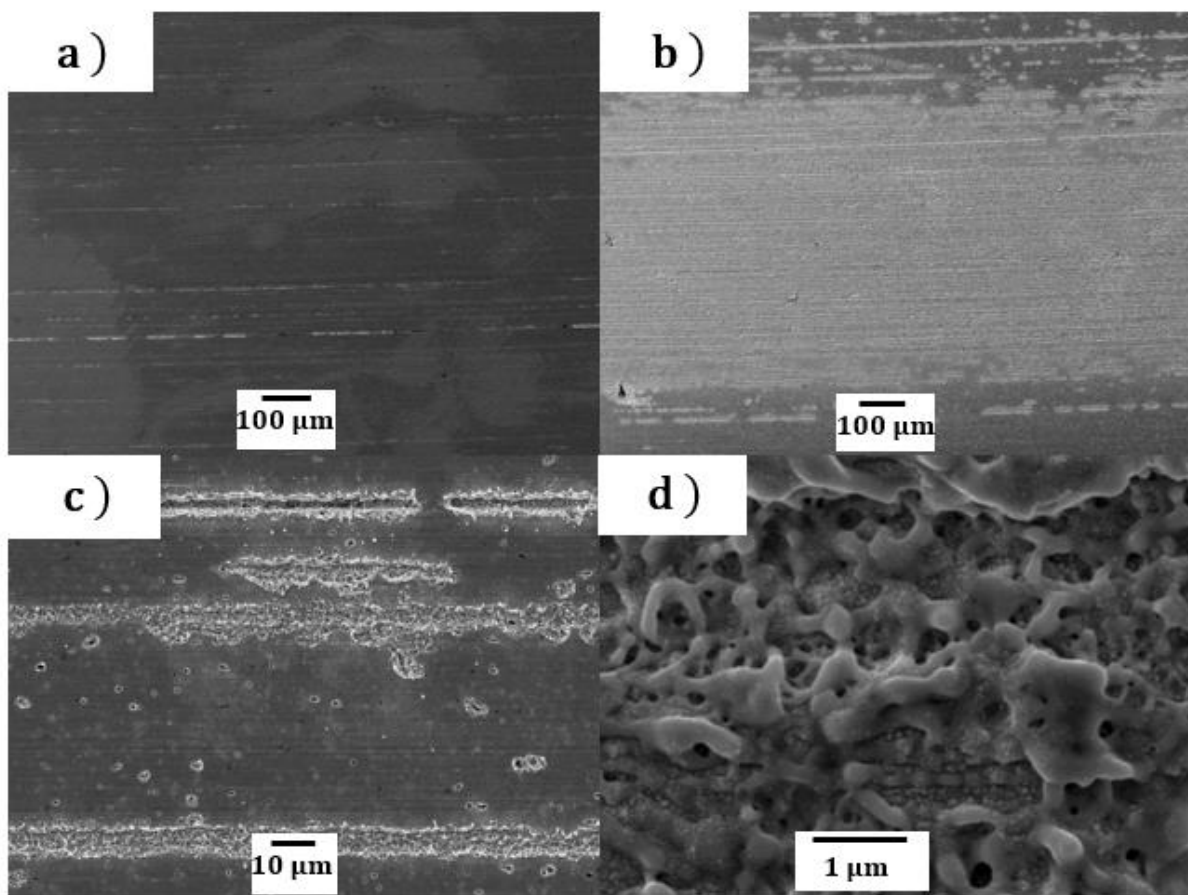


Fig. 3.12 : Images de microscopie électronique à balayage de la surface de la cible polie vierge (a), du sillon d'ablation (b), du bord du sillon (c) et de son centre (d) à plus fort grandissement.

Un examen plus détaillé du centre du sillon présenté à la Fig. 3.12 (d) permet de mettre en évidence la microtexturation de la surface de la cible résultant de son exposition aux multiples impacts lasers. Compte tenu des diamètres de la cible et de la tâche du laser, de la durée de l'exposition et de la cadence de tir du laser, la morphologie observée constitue le résultat d'environ mille impacts laser au même endroit de la cible. Celle-ci est dominée par des structures colonnaires et/ou coniques ne présentant pas de directions privilégiées avec, souvent, une gouttelette à leur extrémité. Ces structures présentent respectivement des longueurs et largeurs typiques 1 μm et 200 nm. On relève également la présence de pores circulaires de diamètre compris entre quelques dizaines et quelques centaines de nm. Ces structures sont tapissées de NPs présentant de diamètres variables de quelques nanomètres à quelques centaines de nm.

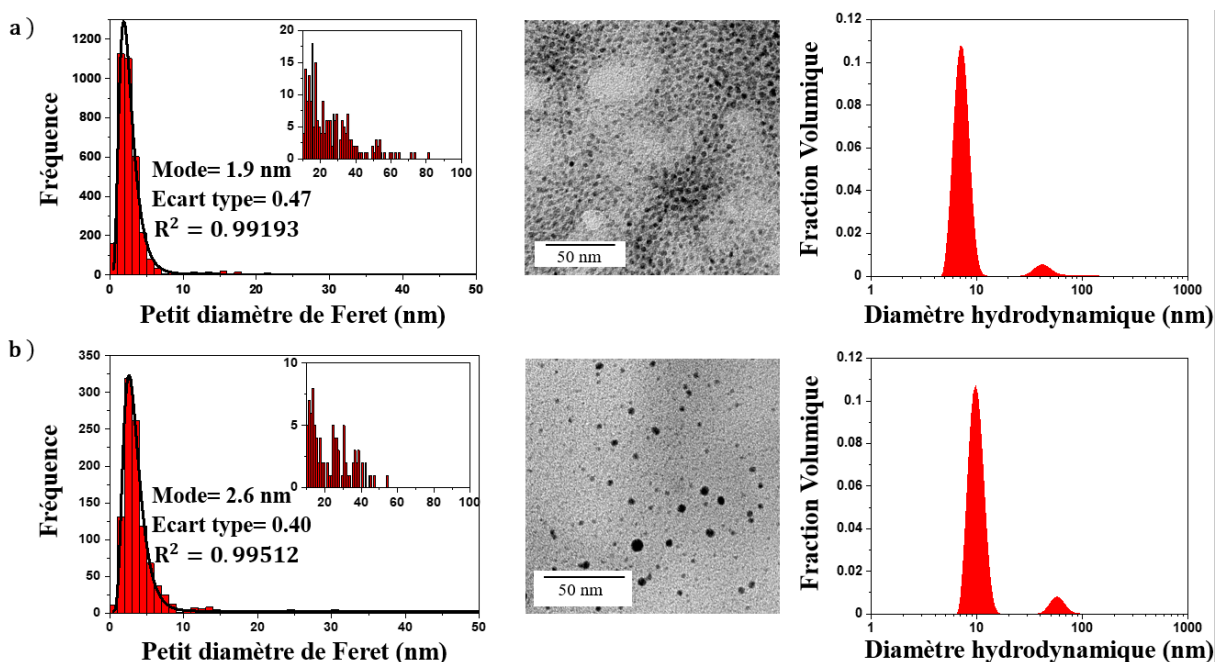
Ces structures résultent des mouvements hydrodynamiques de la surface du matériau à l'état liquide et des milieux gazeux ou liquide ambiant dont les interactions mutuelles peuvent conduire au développement d'instabilités hydrodynamiques. Les plus couramment rencontrées dans le domaine de l'interaction laser-matière sont les instabilités de Kelvin-Helmholtz (KH) et de Rayleigh-Taylor (RT)⁹. Les instabilités de KH sont provoquées à l'interface de deux fluides en mouvement tangentiel relatif à des vitesses différentes. Dans le cas de l'interaction laser matière, elles peuvent résulter de l'expansion latérale du plasma sur la surface du liquide, du mouvement latéral du liquide résultant de la pression de recul du plasma et/ou d'effets liés à la tension de surface. Les instabilités de RT se manifestent à l'interface séparant deux fluides (gaz ou liquides) de densités différentes soumis à un champ de gravité ou une force centrifuge dirigés du fluide le plus dense vers le fluide le moins dense. Selon Shih *et al.*¹⁰, les instabilités de RT seraient à l'origine de la formation de NPs de taille de l'ordre de plusieurs dizaines de nm.

Ces résultats démontrent l'existence d'un lien entre l'évolution de la morphologie de la surface de la cible et la baisse de la masse ablatée tout au long de l'exposition de la cible au laser. Les structures développées et notamment la porosité peuvent limiter l'efficacité du transport de la matière ablatée en favorisant la condensation des espèces ablatées à la surface de la cible. Ceci pourrait en partie expliquer l'origine des NPs observées à la surface de la cible (fig. 3.12 d). La structure et la porosité développées sont également de nature à favoriser les échanges thermiques entre la surface de la cible et le fluide environnant avec pour conséquence de limiter l'élévation de température consécutive à l'absorption de l'impulsion.

De plus, la microstructuration de la surface contribue à une augmentation de la surface exposée au laser avec pour conséquence une diminution de la fluence effective.

2.4. Influence de la vitesse de rotation sur la distribution en taille et en forme des NPs d’Au

Les spectres d’extinction (fig. 3.7) ont montré le lien étroit entre la réponse optique des suspensions colloïdales produites et la vitesse de rotation de la cible. Si leur amplitude dans la région des transitions interbandes est corrélée à la fraction volumique des NPs dans la suspension (fig. 3.8 et 3.9), d’autres caractéristiques du spectre peuvent être associées aux distributions en taille et en forme de la population de NPs. L’amplitude de la bande plasmon ainsi que celle de la queue d’extinction dans le rouge peuvent en effet être liées aux distributions en tailles et en formes des NPs. Une étude systématique de l’effet de la vitesse de rotation sur les caractéristiques des NPs formées a été menée par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffusion dynamique de la lumière (DLS). La fig. 3.13 montre les images de microscopie électronique à transmission, les distributions de taille en nombre déterminées à partir de ces dernières ainsi que celles issues des mesures par DLS. Ces dernières nous donnent les distributions de taille en volume des NPs.



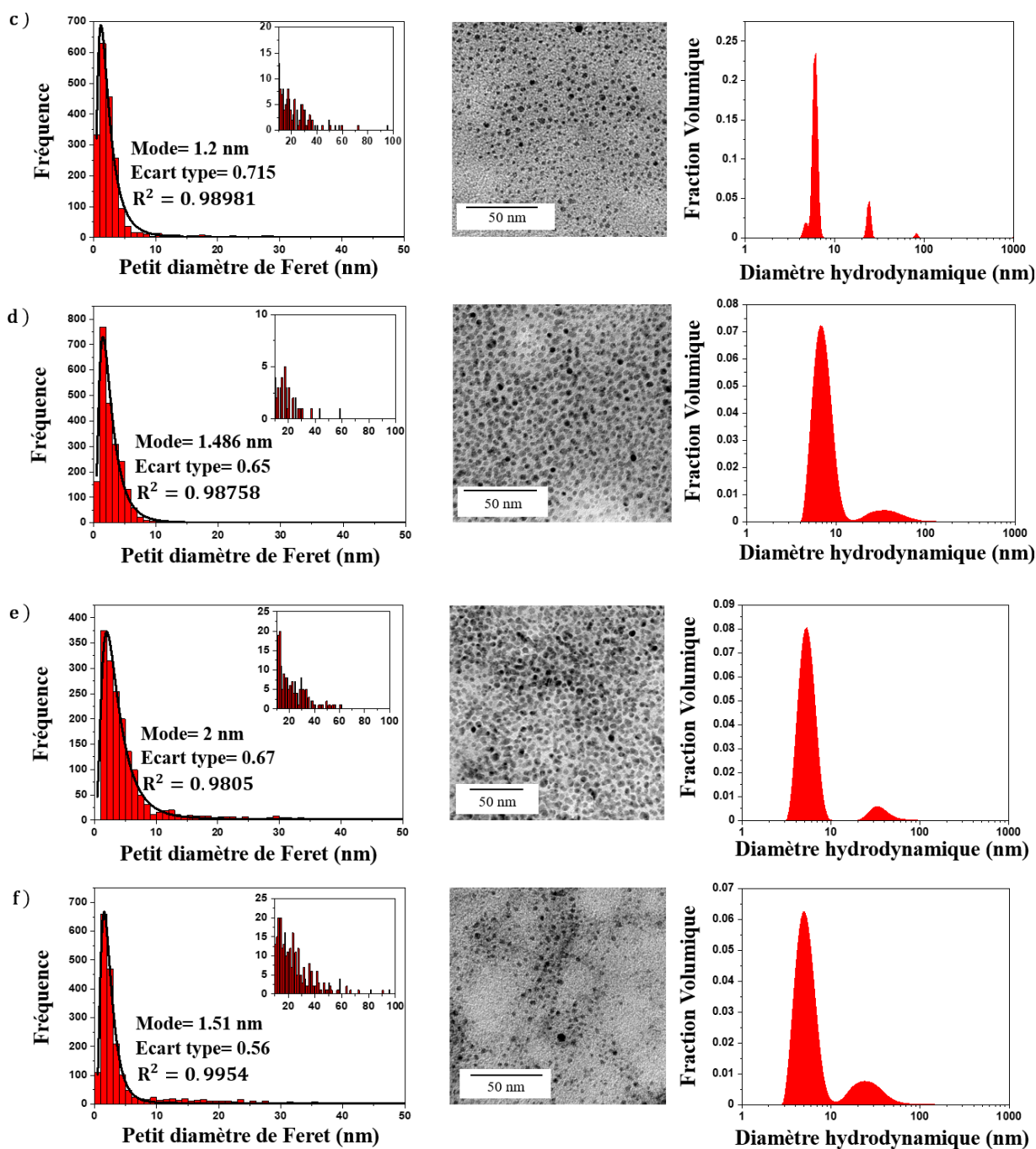


Fig. 3.13 : Images de microscopie électronique à transmission des NPs d'or générées dans les conditions de référence à une vitesse de rotation de la cible de (a) 90 tours/min, (b) 120 tours/min, (c) 600 tours/min, (d) 1800 tours/min (e) 2400 tours/min, (f) 3000 tours/min ainsi que les distributions de taille, en nombre déterminées à partir de ces dernières (à gauche), et en volume des NPs issues des mesures par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (à droite). Les distributions de tailles en nombre ont été ajustée à l'aide de la loi log-normale de laquelle ont été extraits le mode, l'écart type et le coefficient de corrélation (R^2).

Les images de microscopie électronique à transmission montrent que quel que soit la vitesse de rotation de la cible les suspensions colloïdales obtenues sont constituées majoritairement de NPs d'or de diamètre bien inférieur à 5 nm. Cette première impression est confirmée par les distributions de taille en nombre dont les modes sont en moyenne de 2 nm quel que soit la vitesse de rotation. Au vu des valeurs des coefficients de corrélation, ces distributions sont ajustées de manière très satisfaisante par la loi log-normale. Selon Granqvist et Buhrman¹¹ une telle distribution est couramment observée pour des NPs issus d'un processus de coalescence. Les images de MET montrent également la présence de plus grosses NPs de diamètre variant typiquement de 10 à 100 nm mais en nombre bien plus restreint. Ces NPs sont issues d'une éjection directe de particules de la cible¹⁰.

Ces mesures sont confirmées par les distribution de taille en volume obtenues par DLS qui montrent clairement une distribution bimodale dont le premier mode étant centré entre 5 et 8 nm et le second typiquement entre 30 et 40 nm. Il convient de rappeler ici que la DLS permet de mesurer le diamètre hydrodynamique de la NPs qui est par définition supérieur au diamètre géométrique de la NPs et qu'une distribution de taille en volume donne une part plus importante aux grandes NPs au détriment des plus petites. Ceci explique les différences de tailles obtenues entre les distributions en nombre et celle en volume.

Afin d'obtenir une idée plus précise sur la relation entre la vitesse de rotation de la cible et la population de NPs, les caractéristiques principales des distributions de tailles des NPs obtenues par le biais des deux méthodes de caractérisation ont été représentées en fonction de la vitesse de rotation de la cible à la fig. 3.14.

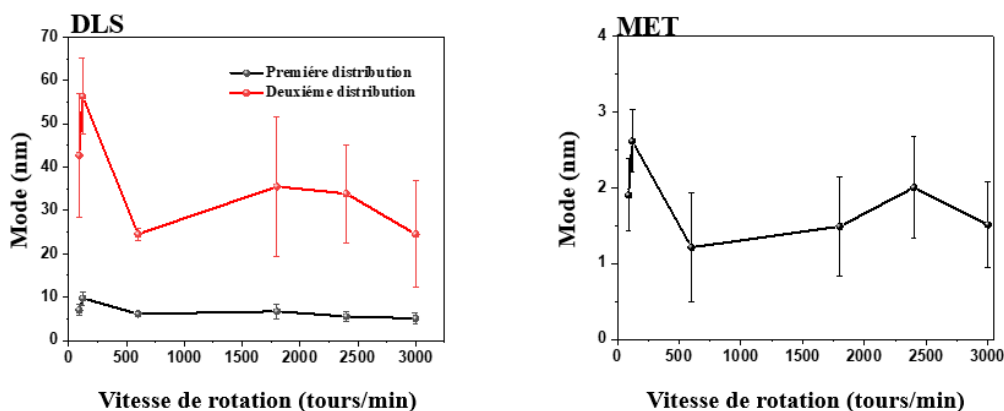


Fig. 3.14 : Evolution du mode des distributions en nombre (MET) et en volume (DLS) des NPs d'Or en fonction de la vitesse de rotation de la cible.

La vitesse de rotation semble avoir un effet peu significatif sur la taille moyenne de NPs (premier mode), ainsi que sur la largeur de distribution et la contribution du second mode à la population totale de NPs. Ces observations sont à mettre en lien avec les processus de formation des NPs spécifique à chacun des deux modes.

3. Effet de la hauteur du sillon d'ablation sur la répétabilité des caractéristiques des suspension colloïdales – influence de l'écoulement du fluide autour de la cible.

Les études de l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur les caractéristiques des suspensions colloïdales produites ont été menées jusqu'ici à une hauteur z fixée. Dans ces conditions expérimentales strictes et quel que soit la vitesse de rotation de la cible, les caractéristiques des suspensions colloïdales générées sont répétables et répondent aux objectifs fixés notamment en terme de distribution de taille. Cependant, les travaux de thèse d'A. Resano Garcia ont montré que la répétabilité des caractéristiques des suspensions colloïdales d'Ag était compromise à haute vitesse de rotation de la cible. Pour expliquer ces résultats, des simulations en 3D de dynamique des fluides ont permis de mettre en évidence un lien direct entre les régimes d'écoulement du fluide autour de la cible et la vitesse de rotation de la cible. Le développement de perturbations au niveau de la surface la cible ont été invoquées pour expliquer la faible répétabilité observée à haute vitesse.

Dans ce qui suit, une étude plus détaillée du lien entre la hauteur Z du sillon sur la cible et les caractéristiques des suspensions colloïdales d'or produites est menée. La hauteur Z de chaque sillon d'ablation et les propriétés des suspensions colloïdales sont mises en relation avec les simulations d'écoulement local du fluide à la hauteur Z du sillon considéré. Cette étude bénéficie des améliorations apportées au dispositif d'ALML au cours de ce travail de thèse.

La fig. 3.15 compare 2 séries de 5 spectres d'extinction de suspensions colloïdales préparées à basse vitesse de rotation (600 tours/min, fig. 3.15 *a*) et à haute vitesse de rotation (1800 tours/min, fig. 3.15 *b*) ainsi que les évolutions temporelles des fractions volumiques et des masses ablatées par impulsion.

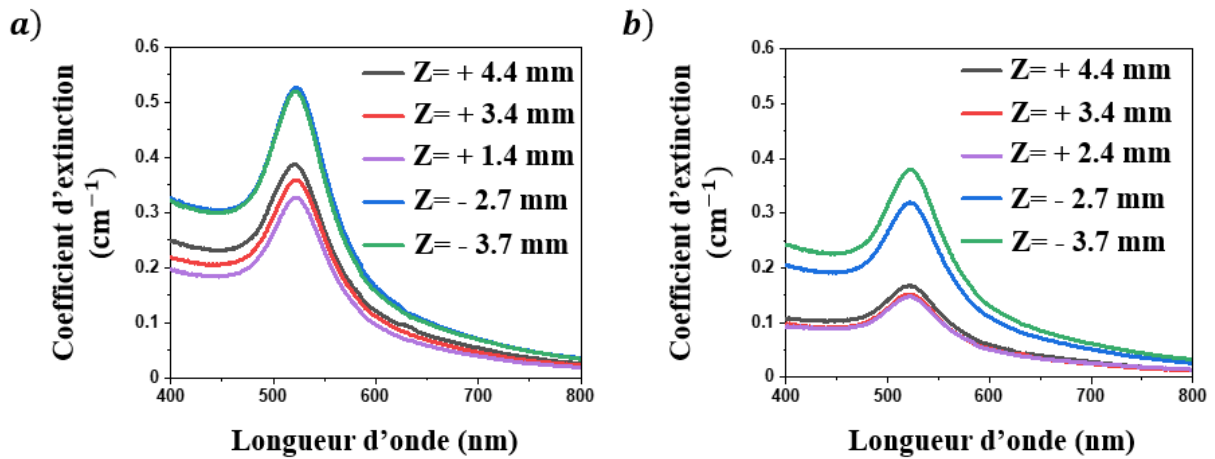


Fig. 3.15 : Spectres d'extinction mesurés pour différentes suspensions colloïdales synthétisées en ablatant la cible d'or à différentes hauteurs Z pour une vitesse de rotation (a) de 600 tours/min et (b) de 1800 tours/min. Les hauteurs sont repérées par rapport à la hauteur du plan horizontal médian de la cible fixée arbitrairement à $Z=0$.

Que ce soit à basse ou haute vitesse de rotation de la cible, les spectres d'extinctions obtenus au bout de 10 min. présentent des caractéristiques (amplitude et position de la bande de résonance plasmon, amplitude dans la région des transitions interbandes, queue d'extinction dans le rouge) différentes selon le signe de Z . Il est aussi intéressant de noter que même si les différences entre les amplitudes des spectres sont nettement marquées suivant que la cible ait été ablatée dans sa partie haute ($Z>0$) ou basse ($Z<0$), l'expérience reste répétable d'un côté et de l'autre du plan médian. L'écart entre les amplitudes des spectres est d'autant plus marqué que la vitesse de rotation de cible est élevée.

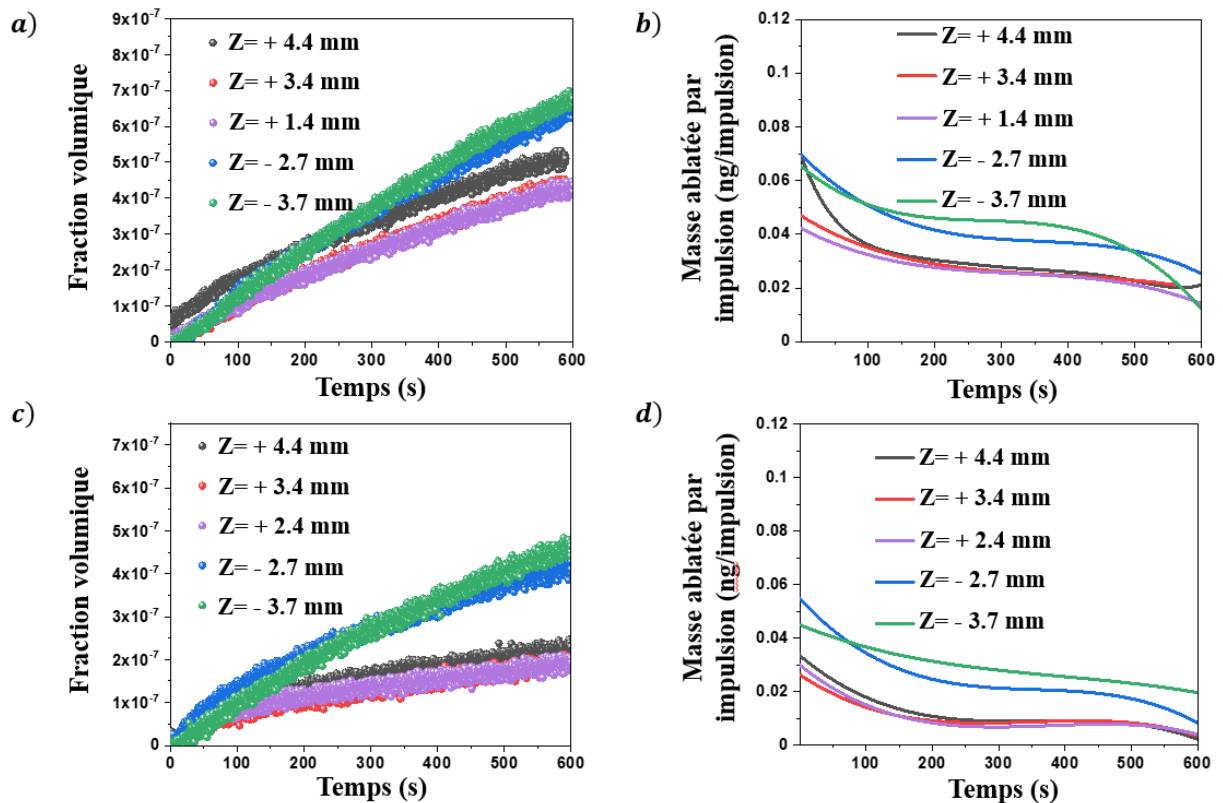


Fig. 3.16 : Evolutions de la fraction volumique (a, c) et la masse ablatée (b, d) en fonction de temps d'ablation à différentes vitesses de rotation 600 tours/min (a, b) et 2400 tours/min (c, d) pour différentes hauteurs Z (en mm) du sillon d'ablation.

Le suivi in situ de la fraction volumique et de la masse ablatée par impulsion confirment les conclusions tirées des spectres d'extinction finaux (fig. 3.16). Les concentrations des suspensions réalisées en ablatant la partie inférieure ($Z < 0$) de la cible évoluent plus rapidement que celles résultant de l'ablation de la partie supérieure ($Z > 0$) de la cible. Si les évolutions sont comparables à basse vitesse, leurs pentes se distinguent nettement à haute vitesse selon qu'elles résultent de la partie haute ou basse de la cible.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par A. Resano Garcia sur l'étude de l'influence de la vitesse de rotation de la cible sur la répétabilité des caractéristiques des suspensions colloïdales d'Ag. La dispersion des grandeurs caractéristiques des spectres d'extinction avait été mise en évidence à haute vitesse de rotation de la cible sans qu'elles aient été liées la position du sillon d'ablation. Cette nouvelle étude apporte des éléments complémentaires concernant l'évolution de la fraction volumique ainsi que celle de la masse ablatée en fonction du temps.

Les caractéristiques des suspensions colloïdales ainsi que les évolutions de la fraction volumique et de la masse ablatée peuvent être rationalisées par les régimes d'écoulement du fluide autour de la cible comme cela a été montré dans nos travaux antérieurs.

4. Simulations de dynamiques des fluides

Les simulations de dynamique des fluides sont réalisées par le logiciel ANSYS Fluent. Ces simulations ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LAMPA de l'Ecole Nationale Supérieure des Art et Métiers d'Angers. Elles sont basées sur un code de calcul dans la CFD 'Computational Fluid Dynamics' qui modélise par la méthode des volumes finis des écoulements très variés dans des configurations plus ou moins complexes. Dans nos simulations, les propriétés physiques, la viscosité dynamique et la masse volumique, de l'eau sont considérées constantes ($\mu = 10^{-3} Pa.s$ et $\rho = 10^3 kg.m^{-3}$). Pour une cible de diamètre $d=10$ mm et avec une vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$, le nombre de Reynolds ($Re = \frac{\rho\omega d^2}{2\mu}$) dans nos simulations est dans la gamme de 1571 à 12570. En accord avec Gabe *et al.*¹², le flux autour d'un cylindre tournant est entièrement turbulent pour des nombres Reynolds supérieur à 100. De même dans ces régimes, les flux étant probablement instables, le pas de temps utilisé est pris à la valeur de $\Delta t = \frac{1}{100f}$ pour déterminer précisément les phénomènes. Pour chaque fréquence f , une étude de la convergence du réseau est réalisée sur la topologie de la maille structurée HOH. Pour diminuer le temps de calcul, la déformation de la surface libre près de la cible est négligée. De plus, la contrainte de cisaillement est imposée à la surface horizontale et est égale à zéro. La fig. 3.17 montre les résultats des simulations numériques 3D des flux calculés à 500 et 2100 tours/min.

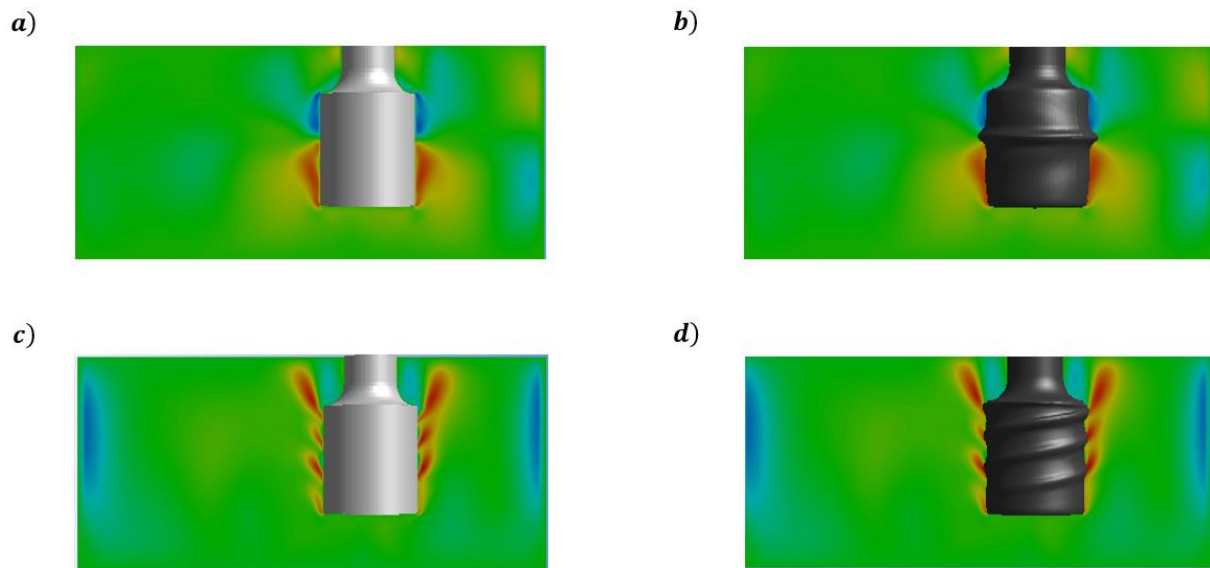


Fig. 3.17 : Module (en couleur) et iso-surface de la vitesse tangentielle du fluide (en gris foncé) calculé pour des vitesses de rotation de la cible de 500 tours/min. (a, b) et 2100 tours/min. (c, d). L'iso-surface de la vitesse tangentielle du fluide est de 0,106 m/s à 500 tours/min et de 0,423 m/s à 2100 tour/min.

Les images présentées correspondent au module de vitesse du liquide dans la cellule et à la surface de la cible. En faisant varier la vitesse de rotation dans la gamme 200 à 3000 tours/min, les modélisations du flux présentent des modifications significatives. À faible vitesse de rotation de la cible (fig. 3.17 a), la partie de la suspension la plus proche de la surface de la cible est entraînée par la cible avec un profil uniforme avec une vitesse proche de la vitesse linéique de la surface de la cible. Dans le volume de la suspension entre la cible et les parois de la cuve, les champs de vitesse (non présentés dans ce travail) deux vortex toroïdaux superposés tournent l'un par rapport à l'autre en sens contraire. Ceci génère une zone de haute vitesse dans le plan horizontal médian de la cible. Lorsque la vitesse de rotation augmente, l'écoulement du fluide devient plus complexe. A grande vitesse de rotation (fig. 3.17 c et d) des structures instables se développent près de la surface de la cible. L'écoulement du fluide devient également dépendant du temps et de l'espace. Les résultats de ces simulations sont en bonne adéquation avec la différence entre l'évolution de la fraction volumique en fonction de temps à différentes vitesses de rotation (fig. 3.16) et la répétabilité (fig. 3.15). À faible vitesse de rotation, l'écoulement du fluide près de la surface de la cible est homogène (fig. 3.17 a et b). Tandis qu'à grande vitesse de rotation, les structures se

développant proche de la cible pourraient expliquer la dispersion des caractéristiques des suspensions colloïdales obtenues à ces vitesses (fig. 3.17 c et d).

Conclusion

Ce chapitre a porté sur la production de NPs d'or à l'aide d'un dispositif original d'ALML basé sur l'irradiation d'une cible cylindrique mise en rotation à haute vitesse. Ce dispositif a permis de générer, avec succès, des NPs d'or pures de taille inférieure à 5 nm dans l'eau pure. Il est clairement démontré que ces NPs sont des NPs primaires issues du processus de coalescence se déroulant dans la bulle de cavitation. L'obtention de ces NPs est le fruit d'efforts portés sur la limitation de l'interaction du faisceau laser avec les NPs en suspension en (i) favorisant le transport de masse des NPs produites par la mise en rotation de la cible (ii) en adaptant la longueur d'onde du laser à la réponse optique de la suspension colloïdale (iii) en limitant le parcours du laser dans la solution colloïdale et (iv) en limitant la fluence du laser (v) en maximisant l'ouverture numérique de la lentille de focalisation.

Une attention a été particulièrement portée sur de l'influence des paramètres critiques de l'expérience sur (i) la productivité horaire des NPs (ii) la taille et la largeur de leur distribution et (iii) la répétabilité des propriétés des suspensions colloïdales obtenues. Ces études ont été menées à l'aide d'un dispositif de diagnostic optique in situ basé sur la mesure de l'extinction de la suspension en fonction de la durée d'ablation. La modélisation des spectres par le modèle SDEMT a permis d'extraire les évolutions temporelles de la fraction volumique des NPs d'or et de la masse ablatée par impulsion. Un des résultats les plus importants de cette étude est la mise en évidence du lien existant entre l'évolution de la morphologie de la surface de la cible et la baisse de la masse ablatée tout au long de l'exposition de la cible au laser. Nous avons montré que la microtexturation de la surface de la cible limiterait significativement (i) l'efficacité du transport de la matière ablatée en favorisant la condensation des espèces ablatées à la surface de la cible (ii) les échanges thermiques entre la surface cible et le fluide environnant avec pour conséquence de limiter l'élévation de température consécutive à l'absorption de l'impulsion et (iii) la fluence du laser du fait de l'augmentation de la surface exposée au laser.

Une étude systématique des caractéristiques des solutions colloïdales produites en fonction de la vitesse de rotation de la cible et de la hauteur du sillon d'ablation sur la cible étayée par des simulations 3D de dynamique des fluides a permis de mettre en exergue le rôle de l'écoulement local du fluide sur la répétabilité des propriétés des suspensions colloïdales produites.

Références

1. A. Resano-Garcia, Elaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques - Caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent, Université de Lorraine, 2016.
2. A. Resano-Garcia, S. Champmartin, Y. Battie, A. Koch, A. En Naciri, A. Ambari and N. Chaoui, Highly-repeatable generation of very small nanoparticles by pulsed-laser ablation in liquids of a high-speed rotating target, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 32868–32875.
3. A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. E. Naciri and N. Chaoui, Interaction of a converging laser beam with a Ag colloidal solution during the ablation of a Ag target in water, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 215705 (1-13).
4. T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe and M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **202**, 80–85.
5. V. Amendola and M. Meneghetti, Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4277–4285.
6. S. R. Foltyn, R. C. Dye, K. C. Ott, E. Peterson, K. M. Hubbard, W. Hutchinson, R. E. Muenchausen, R. C. Estler and X. D. Wu, Target modification in the excimer laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**, 594–596.
7. D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, R. Dat and A. I. Kingon, Investigation of the ablated flux characteristics during pulsed laser ablation deposition of multicomponent oxides, *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**, 7497-7505.
8. W. T. Nichols, T. Sasaki and N. Koshizaki, Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 114911.
9. D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, *Springer Berlin Heidelberg*, Berlin, Heidelberg, 2011.
10. C.-Y. Shih, C. Wu, M. V. Shugaev and L. V. Zhigilei, Atomistic modeling of nanoparticle generation in short pulse laser ablation of thin metal films in water, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **489**, 3–17.
11. C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 2200–2219.
12. D. R. Gabe and F. C. Walsh, The rotating cylinder electrode: a review of development, *J. Appl. Electrochem.*, 1983, **13**, 3–21.

Chapitre IV : Fragmentation des NPs d'or par un faisceau laser en régime nanoseconde

Introduction

Pendant le processus d'ablation laser en milieu liquide, les nanoparticules fraîchement élaborées interagissent avec le faisceau laser. Plusieurs auteurs ont montré que l'exposition d'une suspension colloïdale d'or à un faisceau laser pulsé, provoque une réduction de taille et une modification de la forme des NPs¹⁻⁴. En régime nanoseconde, ce phénomène, utilisé pour affiner les distributions de taille des NPs^{1,5}, est essentiellement lié à des mécanismes de remodelage et de fragmentation des NPs.

Le MET est une technique phare pour étudier la morphologie des NPs après exposition laser. Le MET étant une technique de caractérisation locale, les distributions sont obtenues sur un nombre restreint de NPs. Par conséquent, le développement de techniques de caractérisation non locales et compatibles avec des mesures in-situ est crucial pour étudier l'évolution de la morphologie des NPs pendant l'exposition laser. C'est dans ce contexte que se situe ce chapitre, dont l'un des objectifs est de coupler un banc d'irradiation laser avec un dispositif de spectroscopie d'extinction en temps réel. Nous démontrons qu'une analyse fine des spectres à l'aide des modèles préalablement introduits dans le chapitre 2, permet d'extraire les distributions de taille et de forme des NPs. La caractérisation et la modélisation optiques sont alors exploitées pour suivre l'évolution de la morphologie des NPs sous faisceau laser et répondre aux interrogations sur la compréhension des mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs. Ces résultats, confortés par le modèle MTM, prouvent que ces mécanismes sont intimement liés à des processus de transformation de phase des NPs d'or. Nous montrons également que le modèle MTM permet de prédire les distributions de rapport d'aspect et de taille des NPs après exposition laser.

1 Dispositif de fragmentation et de spectroscopie d'extinction in-situ

Les phénomènes de fragmentation et remodelage des NPs sont étudiés grâce au dispositif schématisé sur la fig 4.1. Un volume de 2 mL de suspension colloïdale est inséré dans une cuve en quartz de taille 1cmx1cm. Cette suspension est continuellement agitée grâce à un agitateur magnétique. La vitesse d'agitation est fixée à 600 tours/min. La suspension colloïdale est alors exposée à un faisceau laser Nd:YAG (Continuum, Surelite I) émettant à 1064 nm. A cette longueur d'onde, la cuve et le solvant utilisés pour disperser les nanoparticules sont transparents. Ce laser, dont la fluence est comprise entre 0.4 J. cm^{-2} et 3.2 J. cm^{-2} , délivre des impulsions de 6 ns avec un taux de répétition de 10 Hz. Le diamètre du faisceau au niveau de la cuve est de 4 mm.

Les spectres d'extinction des suspensions colloïdales sont enregistrés pendant l'exposition laser en utilisant un spectromètre à barrette CCD. Le dispositif est illustré dans la fig 4.1. La lumière émise par une lampe Xénon de 75 W est collimatée puis focalisée dans la suspension colloïdale grâce à deux lentilles, une fente et deux miroirs paraboliques. La lumière transmise à travers la suspension colloïdale est collectée par une fibre optique reliée à un spectromètre (Avantes). Ce spectromètre permet d'acquérir des spectres dans une gamme spectrale comprise entre 400 nm et 900 nm avec une fréquence d'acquisition de 10 Hz. Le coefficient d'extinction de la suspension colloïdale est calculé en introduisant les intensités mesurées par le spectromètre dans la relation de Beer-Lambert :

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), (3.1)$$

avec $l=1\text{cm}$ l'épaisseur de la cellule. I et I_0 sont respectivement les intensités lumineuses transmises à travers la suspension colloïdale et à travers une cellule remplie d'eau.

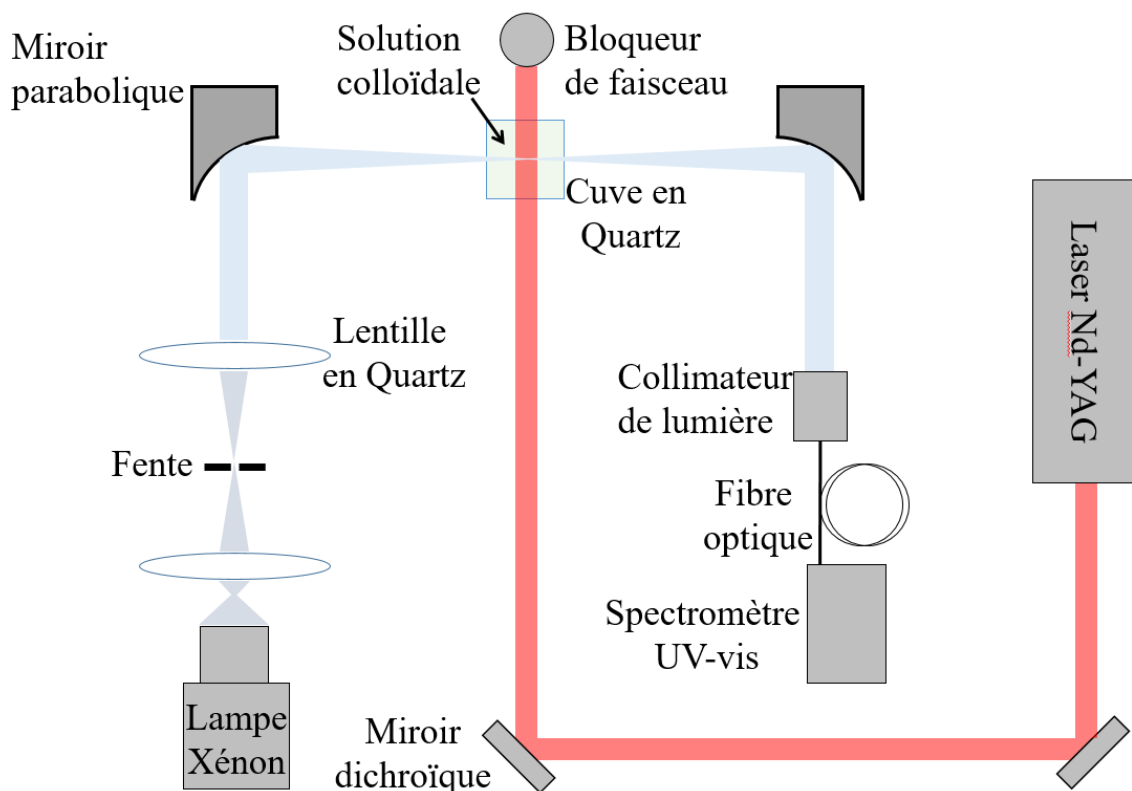


Fig. 4.1 : Schéma du dispositif développé pour étudier les phénomènes de fragmentation.

2. Détermination de la distribution de taille de NPs sphériques pas spectroscopie d’extinction

2.1 Procédure de modélisation des spectres d’extinction

Dans le chapitre 2, nous avons mis en évidence la forte sensibilité des spectres d’extinction vis-à-vis de la distribution de taille des NPs d’or sphériques. Nous souhaitons exploiter cette propriété afin d’extraire des informations pertinentes sur la taille des NPs. Pour cela, nous devons mettre en place une procédure de modélisation des spectres d’extinction. Cette modélisation repose sur la théorie de Mie généralisée aux distributions de taille. Comme le montre l’équation 2.12, le spectre d’extinction et la distribution de NPs sont linéairement dépendants. Cette équation peut être inversée par une méthode de régression moindres carrés:

$$X = (A^T A)^{-1} A^T Y. \quad (4.2)$$

La matrice A décrit la réponse optique de chaque NP. Cette matrice peut être calculée au préalable par le biais de la théorie de Mie. Les vecteurs X et Y représentent respectivement la distribution de concentration en NPs et le spectre d'extinction de la suspension colloïdale. L'équation 4.2 permet donc de déterminer la distribution de taille d'un ensemble de NPs sphériques connaissant leur spectre d'extinction. Cependant, cette solution mathématique, qui repose sur un simple produit matriciel, peut conduire à des résultats non-physiques caractérisés par des concentrations en NPs négatives. Afin d'éviter cela, nous préférons résoudre le problème des moindres carrés non négatifs contraints suivant :

$$X = \arg(\min_X (AX - Y)) \text{ avec } N(R_i) > 0. \quad (4.3)$$

Ce problème est résolu par l'algorithme décrit par Lawson et Hanson⁶. Contrairement à la méthode décrite par Amendola *et al.*⁷ la résolution de l'équation 4.3 ne requiert aucun a priori sur la forme de la distribution de taille des NPs.

2.2. Validation de la technique de caractérisation de la taille des NPs sphériques

Nous allons dans un premier temps évaluer les performances de notre technique d'extraction des distributions de tailles en l'appliquant sur des spectres d'extinction simulés. Nous avons considéré les 7 distributions de taille suivantes:

- 3 distributions contenant une seule population de NPs de 11 nm, 51nm et 101 nm de rayon.
- 3 distributions gaussiennes centrées sur un rayon de 60 nm. Les écart-types des distributions sont fixés à 5 nm, 10 nm, et 20 nm.

- Une distribution composée de deux populations de NPs de 20 nm et de 100 nm de rayon.

Ces distributions, représentées sur la fig. 4.2., sont choisies afin d’apprécier la capacité de notre modèle à différencier différentes tailles de NPs. Elles permettent aussi de comprendre l’impact de la polydispersité sur les résultats de modélisation. Les spectres simulés à partir de ces distributions grâce à l’équation 2.12 sont représentés sur la fig. 4.3. Ces spectres sont ensuite analysés grâce à la théorie de Mie. Pour cela, nous avons supposé que le rayon des NPs varie entre 0 et 400 nm avec un pas d’échantillonnage de 5 nm. Le choix du pas d’échantillonnage est crucial. Pour un échantillonnage trop fin, la variation de section efficace d’extinction entre deux points successifs devient négligeable et le déterminant de la matrice A tend rapidement vers 0. Par conséquent, deux distributions peuvent conduire à des spectres similaires. Pour un pas d’échantillonnage trop élevé, les variations de section efficace entre deux points successifs deviennent trop importantes pour reproduire correctement les spectres.

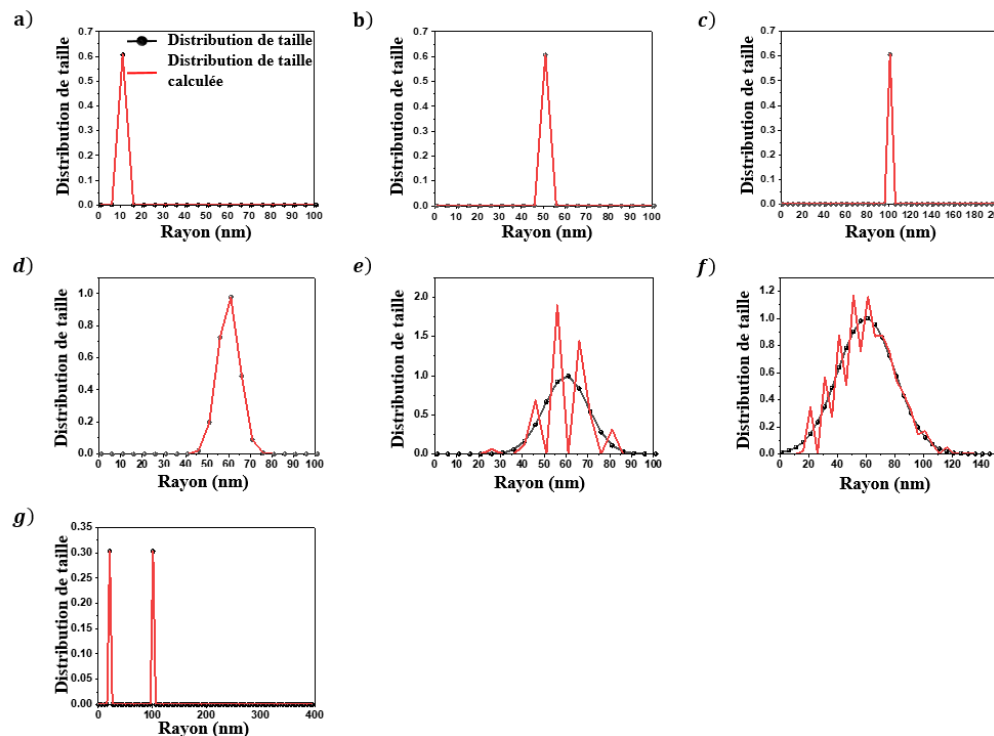


Fig. 4.2 : (a), (b) et (c) Comparaison entre les distributions de taille simulées et calculées par l’équation 3.3 pour des rayons de 11 nm, 51 nm et de 101 nm respectivement. (d), (e) et (f) Comparaison entre les distributions de taille simulées et calculées pour des distributions centrées sur un rayon 60 nm et d’écart-types de 5 nm, 10 nm et de 20 nm respectivement ; (g)

Comparaison entre la distribution de taille simulée et calculée par l'équation 3.3 pour une distribution bimodale contenant deux populations de NPs de tailles moyennes de 20 nm et de 100 nm.

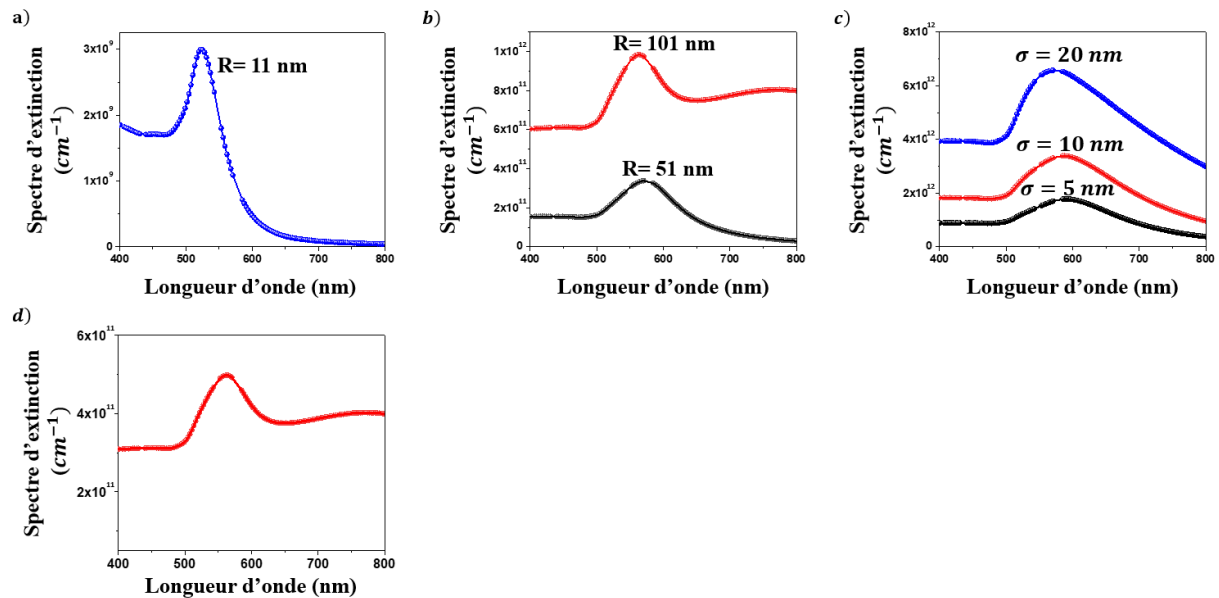


Fig. 4.3 : (a) et (b) Comparaison entre les spectres d'extinction simulés (symbole) et calculés par l'équation 4.3 (ligne) pour des rayons de 11 nm, 51 nm et de 101 nm respectivement ; (c) Comparaison entre les spectres d'extinction simulés (point) et calculées (ligne) pour des distributions centrées sur un rayon 60 nm et d'écart-types de 5 nm, 10 nm et de 20 nm respectivement ; (d) Comparaison entre les spectres d'extinction simulés (symbole) et calculés (ligne) par l'équation 4.3 pour une distribution bimodale contenant deux populations de NPs 20 nm et 100 nm.

Comme le montre les figures. 4.2 et 4.3, notre modèle reproduit simultanément les spectres et les distributions de taille. En particulier, il décrit correctement la forme globale des distributions, les rayons moyens et la largeur des distributions. Contrairement à certaines techniques de caractérisation basées sur la diffusion de la lumière telles que la DLS (Dynamic Light Scattering), notre modèle permet de discriminer deux populations de particules de taille différentes en exploitant la forte sensibilité de la longueur d'onde de résonance plasmon vis-à-vis de la taille des NPs d'or.

Après cette étape de validation du modèle par les simulations, nous avons utilisé le modèle pour l'exploitation des spectres d'extinction mesurés sur des suspensions colloïdales d'or. Six suspensions colloïdales, notées S_i ($i = 1, \dots, 6$), provenant de Sigma Aldrich sont utilisées pour cette étude. Comme le montre la fig. 4.4, ces suspensions sont composées de NPs d'or globalement sphériques dispersées dans l'eau. Leurs distributions de taille, déterminées à partir d'une analyse statistique des images MET, sont données sur la fig. 4.5. Les rayons moyens des NPs dans les suspensions S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 et S_6 sont respectivement de 2 nm, 4 nm, 10 nm, 14 nm, 15 nm et 22 nm. Les indices de polydispersité des suspensions S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 et S_6 , défini comme le rapport entre l'écart type et la valeur moyenne de la distribution de taille des NPs, sont 0,2 pour S_1 , 0,3 pour S_2 , 0,3 pour S_3 , 0,1 pour S_4 , 0,2 pour S_5 et 0,2 pour S_6 .

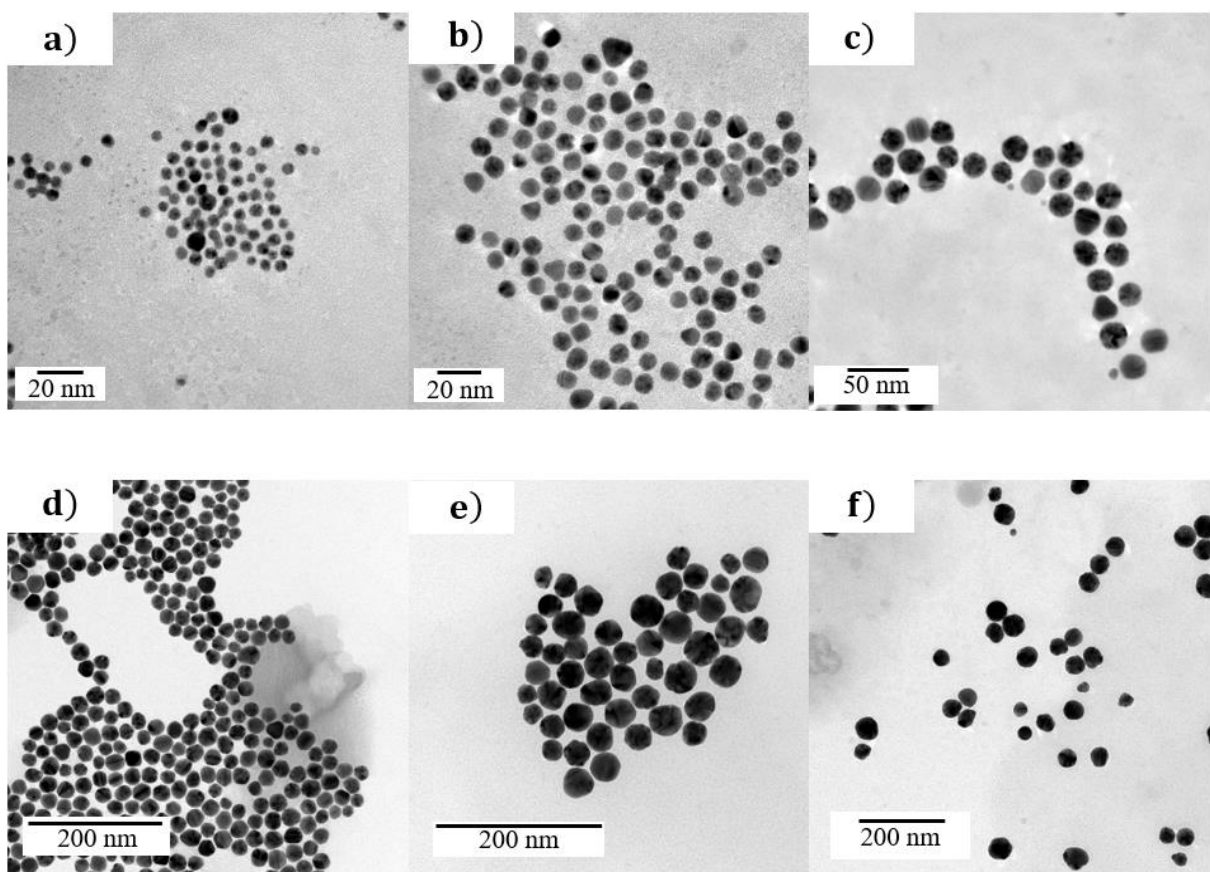


Fig. 4.4 : Images MET des suspensions (a) S_1 , (b) S_2 , (c) S_3 , (d) S_4 , (e) S_5 et (f) S_6 .

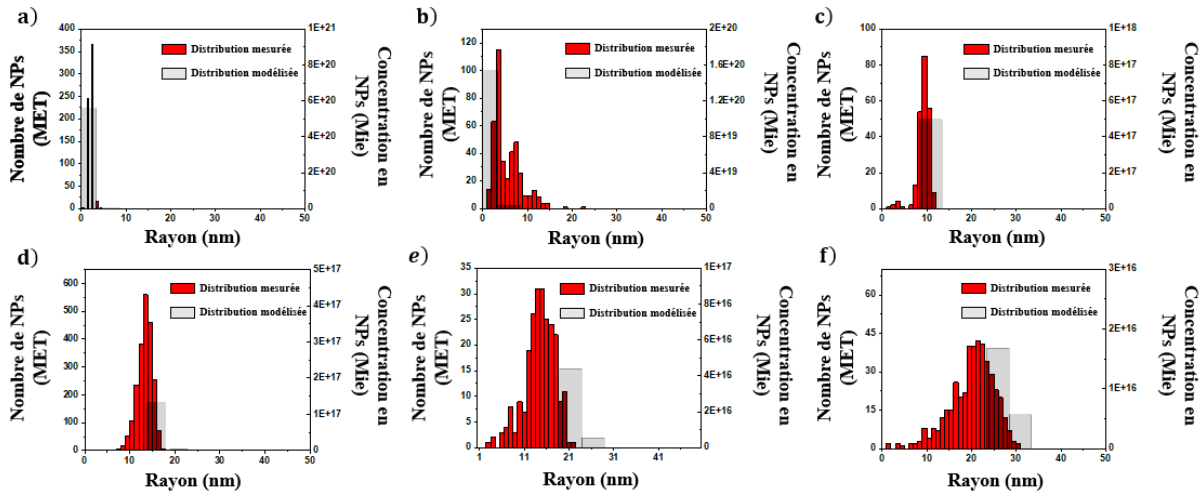


Fig. 4.5 : Comparaison entre les distributions mesurées et modélisées pour les échantillons (a) S_1 , (b) S_2 , (c) S_3 , (d) S_4 , (e) S_5 et (f) S_6 .

Les spectres d'extinction de ces suspensions, représentés sur la fig. 4.6, sont dominés par une seule bande de résonance plasmon. Cette bande se décale progressivement vers le rouge de 520 nm à 535 nm lorsque que le rayon moyen des NPs augmente. Selon les simulations effectuées dans le chapitre 2 et les distributions de taille des NPs déterminées par MET (fig. 4.5), cette bande est attribuée au mode de résonance plasmon dipolaire des NPs d'or. En raison de l'effet de confinement intrinsèque qui se produit pour des rayons de NPs inférieurs à 2.5 nm, la suspension S_1 possède la bande de résonance plasmon la plus large. Ces résultats confirment que les spectres d'extinction sont fortement liés à la distribution de taille des NPs.

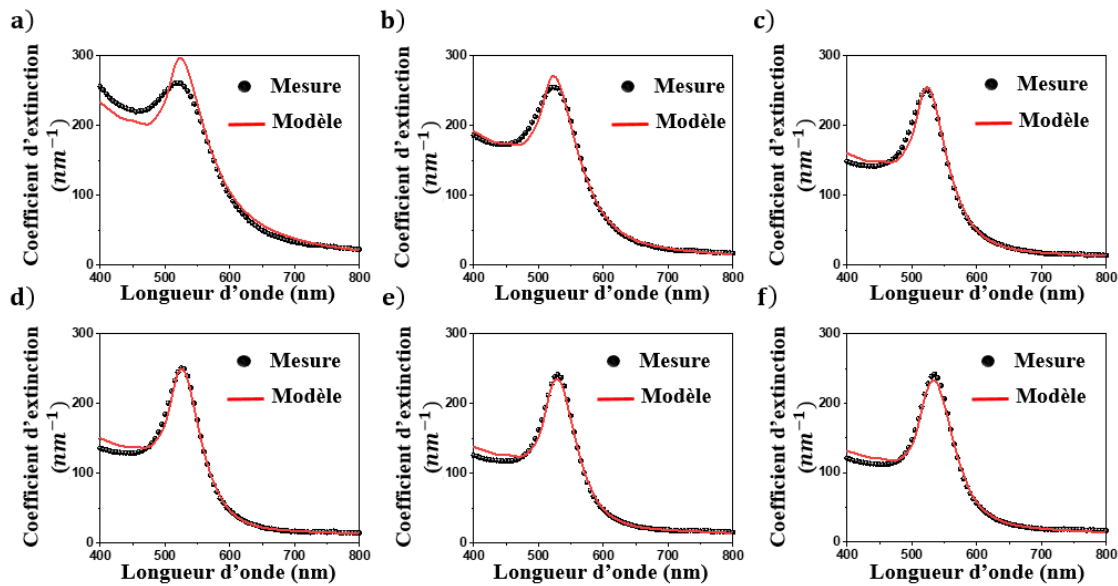


Fig. 4.6 : Comparaison entre les spectres d'extinction mesurés et modélisés pour les suspensions (a) S_1 , (b) S_2 , (c) S_3 , (d) S_4 , (e) S_5 et (f) S_6 .

Ces spectres sont ensuite analysés grâce à la théorie de Mie. La fig. 4.6 montre que la modélisation reproduit correctement la position, l'amplitude et la largeur de la bande de résonance plasmon des NPs d'or. L'écart entre les spectres mesurés et modélisés est cependant plus prononcé pour la suspension S_1 . Cette différence peut provenir d'un confinement fort des électrons de conduction de la NPs. En effet, pour des NPs de taille inférieure 2-3 nm nanomètres, l'approche classique, utilisée ici pour prendre en compte les effets de confinement, doit être suppléée par une approche quantique⁸. Les distributions de taille obtenues par la théorie de Mie sont reportées sur la fig. 4.5. Ces distributions sont globalement en accord avec celles déterminées par la MET. Elles restent cependant moins bien résolues que les distributions obtenues par la MET. La spectroscopie d'extinction présente néanmoins l'avantage d'être une technique quantitative qui permet d'estimer la concentration en NPs. Les concentrations obtenues, comprises entre 10^{16} et 10^{21} , sont en accord avec celles données par Sigma Aldrich.

Ces résultats valident la démarche proposée pour extraire la taille des NPs des spectres d'extinction. Contrairement aux mesures MET, la spectroscopie d'extinction est une technique de caractérisation non locale, permettant une analyse statistique rapide et sur un grand nombre de NPs. En effet, le nombre de NPs sondées par le faisceau est estimée à 10^{13} .

En conclusion, la spectroscopie d'extinction peut être considérée comme est une technique de caractérisation complémentaire au MET.

2.3 Application : évolution de la distribution de taille de NPs sphériques sous irradiation laser

Le temps nécessaire pour obtenir une distribution de taille à partir d'un spectre d'extinction est estimé à 0.15 s. Par conséquent, cette technique d'exploitation des spectres peut être utilisée pour suivre l'évolution de la taille des NPs d'or sous irradiation laser. Pour cela, une suspension colloïdale, nommée NS, est introduite dans la cellule du dispositif expérimental schématisé sur la fig. 4.1. Cette suspension est exposée pendant 30 min au faisceau laser de fluence 3.2 J.cm^{-2} . La fig. 4.7 montre les images MET et les distributions de taille des NPs avant et après exposition laser. Les NPs initialement contenues dans la suspension NS sont sphériques. Leur rayon est compris entre 10 nm et 30 nm. Après exposition, les images MET révèlent que la taille des NPs a fortement diminué. En effet, la majorité de celles-ci ont une taille inférieure à 3 nm. Ce résultat suggère que les NPs sont fragmentées par le faisceau laser.

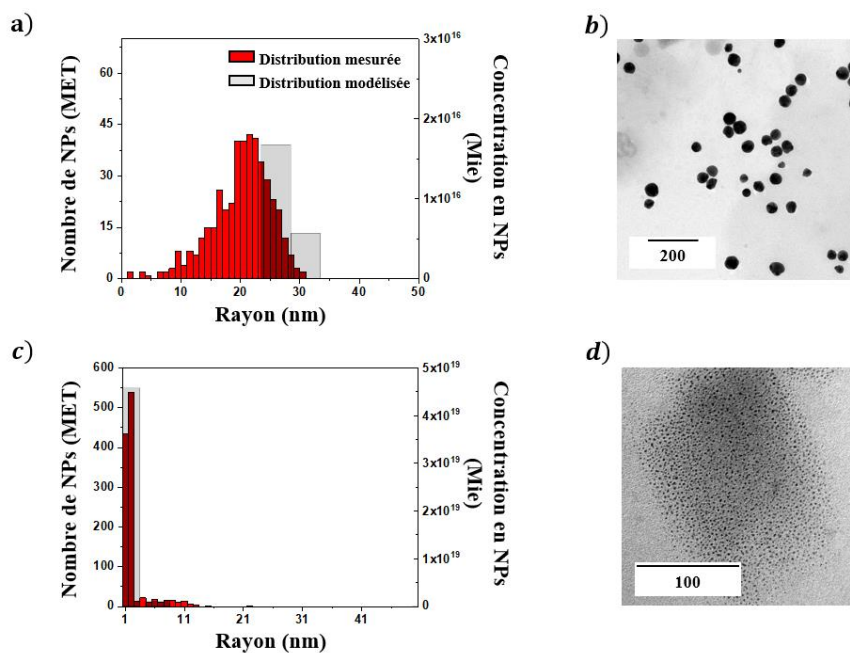


Fig. 4.7 : Distribution de taille et l'image MET de la solution NS : (a) et (b) avant l'exposition laser et (c) et (d) après l'exposition laser.

Nous souhaitons à présent réaliser un diagnostic in situ de l'évolution de la taille des NPs pendant l'exposition laser. La fig. 4.8 (a) montre les spectres d'extinction de la suspension mesurés pendant l'exposition laser. Au total, 500 spectres sont mesurés. La longueur d'onde de résonance plasmon des NPs, initialement située à 535 nm, diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 523 nm en fin d'exposition. Ces variations s'accompagnent d'une diminution de la largeur de la bande de résonance plasmon. Ces résultats sont compatibles avec une réduction de la taille moyenne et de la largeur de la distribution de taille des NPs.

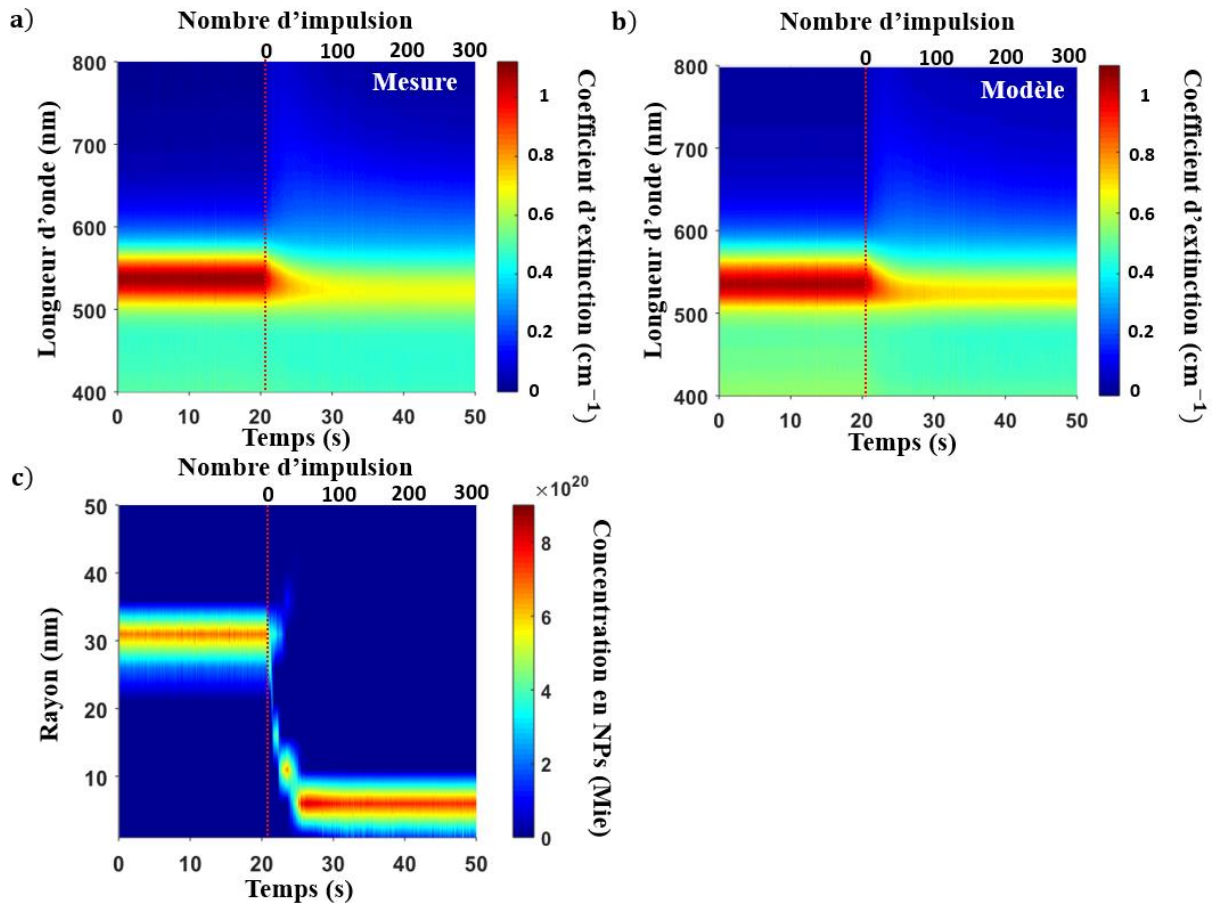


Fig. 4.8 : (a) et (b) Comparaison entre les spectres d'extinction mesurés et modélisés en fonction du temps d'irradiation laser. Le début de l'exposition est repéré par la droite rouge et pointillée. (c) Evolution de la concentration en NPs en fonction de temps d'irradiation laser.

La fig. 4.8 (b) représente l'ensemble des 500 spectres modélisés par la théorie de Mie. Le temps de calcul est inférieur à 75 s. Le modèle reproduit bien l'évolution de la bande de résonance plasmon comme montré clairement dans la comparaison. La fig. 4.8 (c) montre l'évolution de la distribution de taille obtenue par la modélisation. Cette évolution est en accord avec les résultats obtenus par la MET (fig. 4.7). La fragmentation des NPs provoque une réduction progressive de la taille des NPs. La modélisation permet également d'étudier la cinétique de fragmentation des NPs. D'après la fig. 4.8 (c), cinquante impulsions suffisent pour fragmenter entièrement les NPs en suspension dans l'eau.

Cette étude démontre bien l'intérêt de la spectroscopie d'extinction, qui contrairement au MET, permet de suivre en temps réel l'évolution de la taille des NPs pendant leur fragmentation.

3.1 Etude de l'évolution de la distribution de forme de NPs d'or sous faisceau laser : positionnement de la problématique

Plusieurs auteurs ont montré que la distribution de forme des NPs est modifiée lorsqu'elles sont exposées à un faisceau laser émettant des impulsions nanosecondes. Afin d'illustrer cet effet, nous avons introduit une suspension nommée NRS dans le dispositif schématisé dans la fig. 4.1. Comme le montre les images MET (fig. 4.9), cette suspension, synthétisée par voie chimique grâce à la méthode développée par El-Sayed *et al.*⁹, est composée d'un mélange de nanobâtonnets et de NPs sphériques. Le rapport d'aspect moyen des nanobâtonnets moyen est estimé à 0.3. La taille moyenne des NPs sphériques est de 10 nm. Cette suspension est ensuite exposée 30 min à un faisceau laser Nd:YAG délivrant des impulsions de 6 ns avec une cadence de tirs de 10 Hz à 1064 nm. La fluence est quant à elle fixée à 3.2 J.cm⁻². Après exposition, les images MET révèlent une modification de la forme des NPs. En effet, suite à leur interaction avec le faisceau, les NPs deviennent sphériques et présentent une taille de l'ordre de 2.5 nm. Cette évolution est le fruit de phénomènes de fragmentation et de remodelage des NPs.

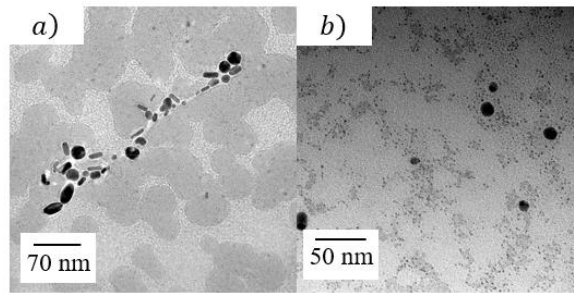


Fig. 4.9 : Image MET de la suspension NRS, avant (a) et après (b) l'exposition laser à 3.2 J.cm^{-2} .

La compréhension de ces deux phénomènes constitue un enjeu de premier plan pour le contrôle des distributions de forme. Comme l'illustre la fig. 4.10, cette modification de la morphologie a un impact direct sur les spectres d'extinction des suspensions. En effet, le spectre initial de la suspension NRS présente 2 bandes situées à 718 nm et 528 nm (fig. 4.10). La première est une superposition du mode de résonance plasmon des NPs sphériques et du mode de résonance transversal des nanobâtonnets. La seconde est la signature optique du mode de résonance plasmon longitudinal des nanobâtonnets. Après exposition laser cette seconde bande disparaît complètement. Ces résultats, suggèrent que la spectroscopie d'extinction peut être utilisée pour caractériser l'évolution de la forme de NPs exposées à un faisceau laser. Dans la suite de ce chapitre, nous allons mettre en place des outils de diagnostic optique permettant d'évaluer la distribution de forme des NPs. Nous utiliserons ensuite ces outils pour étudier les mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs.

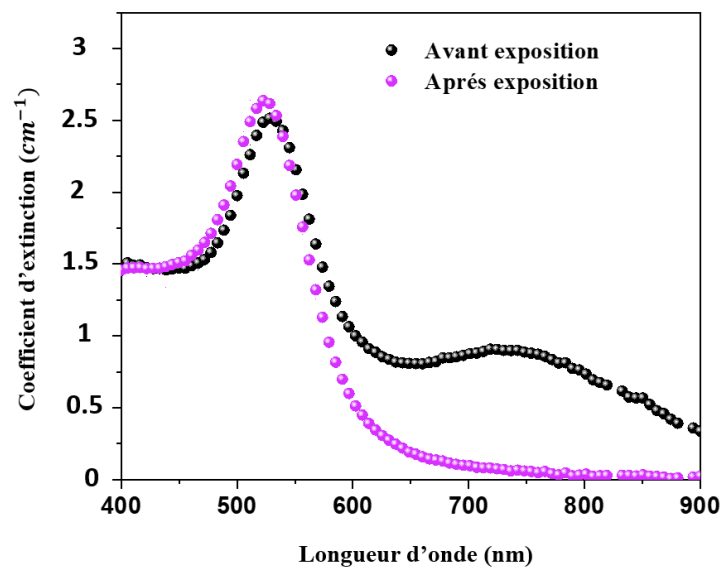


Fig. 4.10 : Spectres d'extinction pour la suspension NRs avant et après l'exposition laser à 3.2 J.cm^{-2} .

3.2. Détermination de la distribution de forme des NPs par spectroscopie d'extinction

Des travaux préliminaires menés au sein du laboratoire ont montré que la modélisation des spectres d'extinction par le modèle SDEMT permet d'accéder aux distributions de forme des NPs¹⁰. Dans cette partie, nous souhaitons mettre à profit cette modélisation pour étudier les transformations de forme des NPs induites par le faisceau laser.

3.2.1. Analyse des spectres par le modèle SDEMT

Dans la suite de cette étude, les spectres d'extinction sont modélisés grâce au modèle SDEMT. A cet effet, nous considérons que la taille des NPs est suffisamment petite pour négliger les pertes par diffusion. La fonction diélectrique des NPs est assimilée à celle de l'or massif¹¹. Cette approximation est valable tant que les effets de confinement restent négligeables. Des travaux intérieurs suggèrent que les effets de confinement deviennent négligeables lorsque le rayon moyen des NPs est supérieur à 5 nm¹¹. Comme nous l'avons souligné précédemment, les suspensions colloïdales sont initialement constituées de nanoparticules sphériques et de nanobâtonnets. La distribution de forme des NPs se traduit par une distribution des facteurs de dépolarisation des NPs. Ces nanoparticules seront par la suite assimilées à des prolates dont les paramètres de dépolarisation doivent vérifier les conditions suivantes ;

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1 \text{ et } L_1 \leq L_2 = L_3. \quad (4.4)$$

Par conséquent la distribution des paramètres de dépolarisation ne dépend que d'un seul facteur de dépolarisation. Par la suite, nous la noterons $P(L_1)$. $P(L_1)$ doit donc tenir compte de la double population de NPs dans les suspensions. Nous avons donc considéré que la distribution $P(L_1)$ suit une distribution bigaussienne normalisée:

$$P(L_1) = C \left(C_s e^{-\frac{(L_1 - \frac{1}{3})^2}{2\sigma_s^2}} + e^{-\frac{(L_1 - \bar{L}_1)^2}{2\sigma_p^2}} \right), \quad (4.5)$$

Le premier terme décrit la population de NPs sphériques. Le second est lié à la population de nanobâtonnets d'or. $\overline{L_1}$ est le paramètre de dépolarisation moyen des nanobâtonnets. σ_s et σ_p sont respectivement les écarts-types des distributions des nanoparticules sphériques et des nanobâtonnets. C_s représente la proportion relative entre les nanoparticules sphériques et les nanobâtonnets. C est une constante de normalisation. Les fractions volumiques en nanoparticules sphériques f_s et en nanobâtonnets f_p dépendent de la fraction volumique totale f en nanoparticules dans la suspension :

$$f_p = f \times C, \quad (4.6)$$

$$f_s = f \times C \times C_s. \quad (4.7)$$

La distribution $P(L_1)$ donnée par l'équation (4.5) est centrée sur le lieu géométrique des nanoparticules prolates. Dans ce cas, le facteur de dépolarisation des NPs L_1 peut être exprimé en fonction de leur rapport d'aspect r_p ¹² :

$$L_1 = \frac{r_p^2}{1-r_p^2} \left(-1 + \frac{1}{2\sqrt{1-r_p^2}} \ln \left(\frac{1+\sqrt{1-r_p^2}}{1-\sqrt{1-r_p^2}} \right) \right). \quad (4.8)$$

Cette équation permet donc de relier la distribution des paramètres de dépolarisation à la distribution des rapports d'aspect de la NPs.

Les spectres mesurés sont alors analysés grâce au modèle SDEMT en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt¹³. Cet algorithme permet de déterminer les paramètres de la distribution de forme ($\overline{L_1}$, σ_p et σ_s) et les fractions volumiques (f_p et f_s) en minimisant l'écart quadratique moyen entre les spectres mesurés et ceux calculés par le modèle SDEMT.

La fig. 4.11 donne un exemple d'application du modèle SDEMT. Deux spectres d'extinction sont analysés. Le premier est mesuré sur la suspension colloïdale NRS avant exposition laser. Le second est mesuré sur cette même suspension après exposition laser de 30 min à une fluence de 3.2 J.cm⁻².

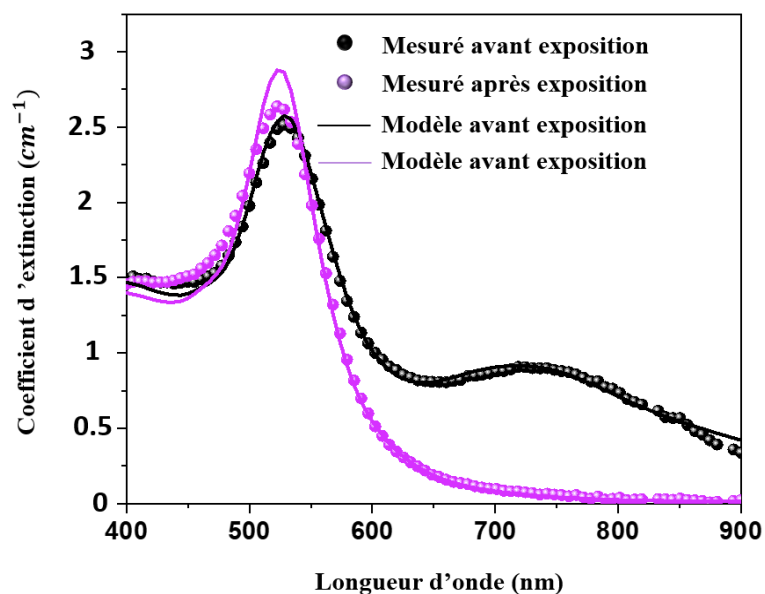


Fig. 4.11 : Comparaison entre les spectres d'extinction mesurés et calculés, avant et après l'exposition d'une suspension colloïdale (NRS) à un faisceau laser de fluence $3.2 J \cdot cm^{-2}$.

Les spectres d'extinction calculés par le modèle SDEMT sont proches des spectres mesurés. En particuliers, le modèle reproduit correctement la position, la largeur et l'intensité des bandes de résonance plasmon des nanoparticules sphériques et des nanobâtonnets. Il décrit correctement les deux bandes de résonance plasmon de la suspension initiale. Ces 2 bandes sont la signature optique d'une distribution bimodale en forme.

L'analyse des spectres d'extinction grâce au modèle SDEMT permet aussi de déterminer les distributions de rapport d'aspect des NPs. La fig. 4.12 compare ces distributions à celles obtenues par MET (fig. 4.9). Il faut toutefois rappeler que la modélisation des spectres par le modèle SDEMT conduit à des distributions en volume tandis que le MET donne des distributions en nombre de NPs. Le MET et la spectroscopie d'extinction conduisent à des résultats similaires. En effet, la suspension initiale NRS est constituée de deux populations de NPs : des nanobâtonnets dont le rapport d'aspect est compris entre 0.2 et 0.5 et des NPs sphériques dont la distribution est centrée sur un rapport d'aspect égal à 1. Après exposition laser, la suspension est majoritairement composée de NPs sphériques. Ces résultats confirment que la spectroscopie d'extinction peut être utilisée pour obtenir des informations quantitatives sur la forme des NPs.

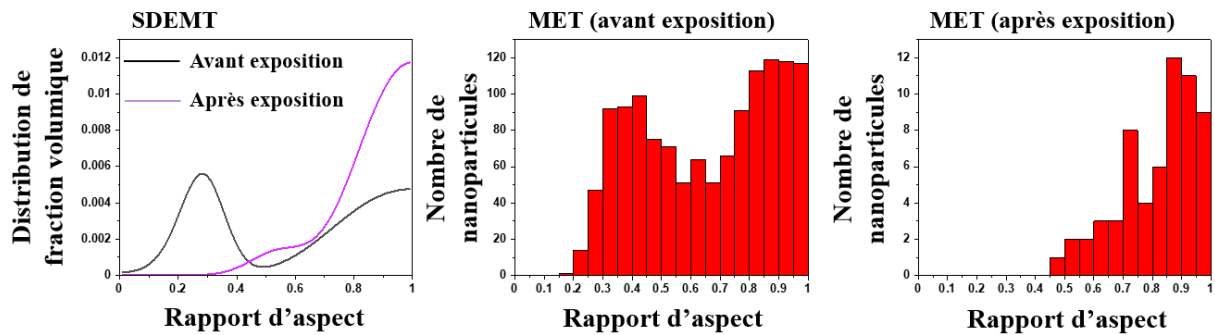


Fig. 4.12 : Comparaison entre les distributions de rapport d'aspect avant et après l'exposition laser calculées par le modèle SDEMT et mesurées par les images MET.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons mettre à profit la modélisation des spectres d'extinction par le modèle SDEMT pour identifier les distributions de forme à l'aide d'un réseau de neurones et suivre l'évolution d'une transformation de forme des NPs induite par un faisceau laser.

3.2.2. Détermination du nombre de modes d'une distribution de forme par une technique neuronale.

Les procédés d'élaboration des suspensions de nanobâtonnets d'or produisent souvent un mélange constitué de NPs sphériques et de nanobâtonnets¹⁴⁻¹⁶. Cependant, la synthèse de nanobâtonnets avec un rapport d'aspect bien défini est nécessaire pour étudier leurs propriétés chimiques et physiques. Plusieurs techniques de séparation post-synthèse ont été proposées pour trier les NPs en fonction de leur forme¹⁷⁻²². L'efficacité des techniques de tri est principalement évaluée par microscopie électronique en transmission. Notre motivation est de développer une technique de caractérisation non locale complémentaire à la MET. Cet outil de diagnostic, basé sur la spectroscopie d'extinction doit permettre de distinguer deux types de suspensions colloïdales d'or : celles contenant une seule population de nanobâtonnets et celles contenant un mélange de nanoparticules sphériques et de nanobâtonnets. Ce type d'outil est crucial pour contrôler les suspensions colloïdales après leur synthèse. A cet effet, une méthode originale basée sur un concept de classification neuronale est proposée pour identifier le nombre de mode d'une distribution de forme de NPs à partir de leur spectre d'extinction.

3.2.2.1 Présentation du réseau de neurones utilisé pour la classification des suspensions colloïdales

Le but de cette partie est de développer un classificateur pour distinguer, à partir des spectres d'extinction, différents types de suspensions colloïdales d'or. En particuliers, nous souhaitons différencier celles constituées d'une seule population de nanobâtonnets de celles contenant un mélange de nanobâtonnets et de NPs d'or sphériques.

Pour cela, nous avons implémenter un réseau de neurones artificiels (ANN) possédant une architecture de perceptron multicouche²³ (fig. 4.13). L'ANN utilisé ici est composé d'un vecteur d'entrée, d'une couche de neurones cachés, d'une couche de neurones de sortie et d'un vecteur de sortie. Le vecteur d'entrée est le spectre d'extinction normalisé des suspensions tandis que la couche cachée et la couche de sortie sont composées d'unités mathématiques appelées neurones. Le vecteur de sortie est composé de deux éléments complémentaires (s_1 , s_2). Le premier donne la probabilité qu'une suspension soit bimodale, c'est-à-dire composée d'un mélange de nanobâtonnets et de NPs d'or sphériques. Le second est la probabilité qu'une suspension soit monomodale. Les neurones de chacune des couches sont reliés entre eux par des connexions synaptiques. Chaque connexion est pondérée par un poids synaptique. Comme le montre la fig. 4.13, chaque neurone m fonctionne comme des unités centrales qui appliquent une fonction d'activation g sur la somme pondérée de ses entrées:

$$o_m = g(\sum_{p=0}^P w_{m,p} x_p). \quad (4.9)$$

$w_{m,p}$ est le poids de la connexion entre l'entrée x_p et le neurone m . La fonction d'activation des neurones cachés est une fonction sigmoïdale tandis que la fonction softmax est utilisée comme fonction d'activation des neurones de sortie. Cette fonction assure la normalisation de la sortie. Ce perceptron multicouche est connu pour être un approximateur universel parcimonieux. Il est capable d'apprendre n'importe quelle loi reliant son vecteur d'entrée à son vecteur de sortie à partir d'une succession d'exemples²⁴. L'ANN que nous avons utilisé contient 18 neurones cachés et deux neurones de sorties. Notez que le nombre de neurones cachés est obtenu en utilisant l'algorithme heuristique de sélection des variables par élagage²⁵.

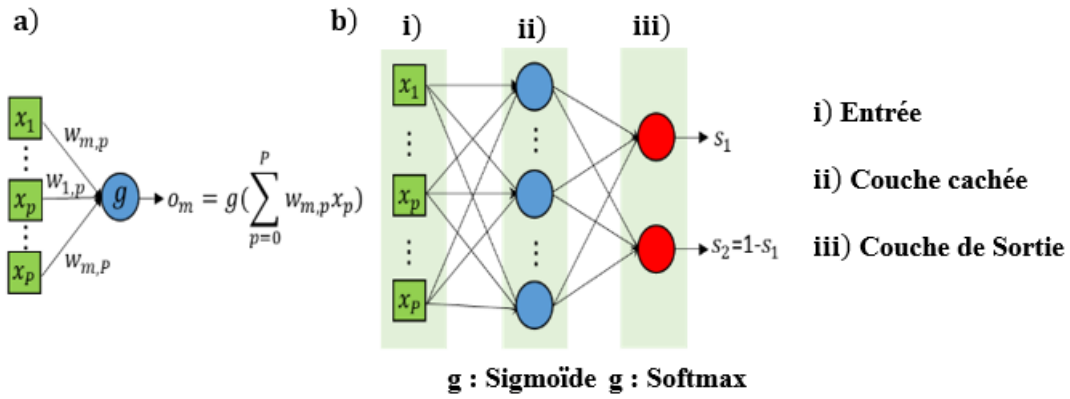


Fig. 4.13 : (a) Calcul effectué par un neurone. $w_{m,p}$ est le poids synaptique entre l'entrée x_p et le neurone m . g et o_m sont la fonction d'activation et la sortie du neurone m . (b) Structure d'un perceptron multicouche. Les fonctions d'activation des neurones cachés et de sortie sont respectivement une fonction sigmoïdale et une fonction softmax. Le vecteur d'entrée x_p ($p = 1, \dots, P$) est le spectre d'absorption normalisé des suspensions. Les sorties s_1 et s_2 fournissent respectivement la probabilité que la distribution de forme soit bimodales ou monomodales.

La relation entre les vecteurs d'entrée et de sortie de l'ANN est apprise pendant l'étape d'apprentissage. Au cours de cette étape, 3700 distributions de formes $P(L_1)$ (équation 4.5) des NPs d'or ont été générées en tirant aléatoirement les paramètres f , C_s , $\overline{L_1}$, σ_p et σ_s dans les plages suivantes:

$$5 \cdot 10^{-8} \leq f \leq 5 \cdot 10^{-6}$$

$$0 \leq C_1 \leq 1$$

$$0.025 \leq \overline{L_1} \leq 1/3$$

$$0.008 \leq \sigma_o \leq 0.1$$

$$0.008 \leq \sigma_s \leq 0.1.$$

Parmi ces distributions, 50 % sont monomodales et 50 % sont bimodales. Chaque distribution monomodale est affectée du vecteur de sortie $[s_1 = 0, s_2 = 1]$ tandis que les distributions bimodales sont associées au vecteur de sortie $[s_1 = 1, s_2 = 0]$. Les spectres d'extinction relatifs à chacune de ces distributions sont simulés grâce au modèle SDEMT dans la gamme

spectrale 400-800 nm. Ces spectres sont ensuite normalisés par rapport à leur valeur maximale. Les couples composés des spectres d'extinction normalisés simulés et des vecteurs de sortie sont divisés en 3 ensembles:

- Un ensemble de 1400 couples, appelé corpus d'apprentissage.
- Un ensemble de 300 couples, appelé corpus de validation.
- Un ensemble de 2000 couples, appelé corpus de test.

L'ANN est entraîné avec le corpus d'apprentissage en utilisant l'algorithme de rétro-propagation du gradient de l'erreur²⁶. Au cours de la phase d'apprentissage, les poids synaptiques sont ajustés pour minimiser l'erreur entre les sorties souhaitées et la réponse ANN. Pour éviter le surapprentissage et pour atteindre la meilleure capacité de généralisation, cet algorithme est arrêté en utilisant la méthode d'arrêt précoce²⁷, c'est-à-dire lorsque l'erreur évaluée sur le corpus de validation augmente. Une fois que l'ANN a été entraîné, ses performances peuvent être estimées. Les spectres d'extinction normalisés simulés appartenant au corpus de test sont utilisés comme nouvelles entrées de l'ANN. Les sorties de l'ANN sont comparées aux valeurs attendues. Les valeurs de sortie de s_1 estimées par l'ANN, représentées sur la fig. 4.14, reproduisent globalement les valeurs attendues. Les performances de l'ANN peuvent être quantifiées par le taux de réussite. Ce taux est défini comme le rapport entre le nombre d'échantillons correctement identifiés et le nombre total d'échantillons contenus dans le corpus de test. Le but est d'optimiser ce taux. Pour cela, nous définissons le seuil bayésien t_1 qui minimise le nombre de fausses classifications. Si $s_1 < t_1$ la distribution est bimodale tandis que si $s_1 > t_1$, la distribution est monomodale. Une classification optimale a été obtenue pour $t_1 = 0,61$. Avec cette valeur seuil, 96% des échantillons du corpus de test sont correctement classés par l'ANN.

Ce résultat suggère qu'une analyse neuronale des spectres d'extinction donne une caractérisation précise des distributions de forme de NP. Le nombre de fausses classifications des distributions monomodales est deux fois plus petit que celui des distributions bimodales. En effet, certaines distributions bimodales peuvent être confondues avec des distributions monomodales lorsque C_s est proche de 0 ou de 1.

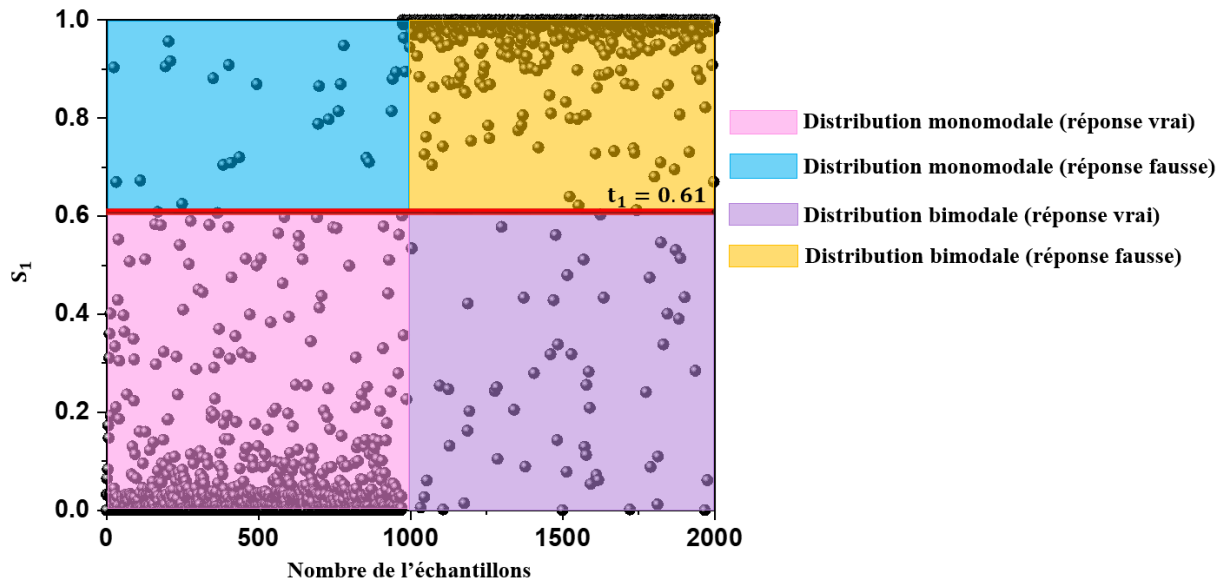


Fig. 4.14 : Sortie s_1 du classificateur ANN calculée pour les 2000 échantillons du corpus de test. Le seuil bayésien $t_1 = 0,61$ qui maximise le taux de réussite est représenté par un ligne rouge.

3.2.2.2 Classifications de suspensions colloïdales d'or par l'ANN

Les résultats présentés sur la fig. 4.14 sont obtenus sur des échantillons virtuels. Ils démontrent le bon niveau de performance du classificateur ANN. Nous souhaitons, à présent, valider notre approche en la testant sur des spectres mesurés sur des suspensions colloïdales d'or. 12 suspensions colloïdales d'or notées S_i ($i = 1, \dots, 12$) ont été étudiées. Les images MET des NPs contenues dans les suspensions sont représentées sur la fig. 4.15 (a). Les NPs sont soit des nanobâtonnets, soit des NPs sphériques. Elles peuvent donc être assimilés à des NPs prolates. La fig. 4.15 (b) donne les distributions de facteur de dépolarisation des NPs calculées à partir des distributions de rapport d'aspect estimées par MET. Les distributions de facteur de dépolarisation sont alors représentatives des distributions de forme des NPs.

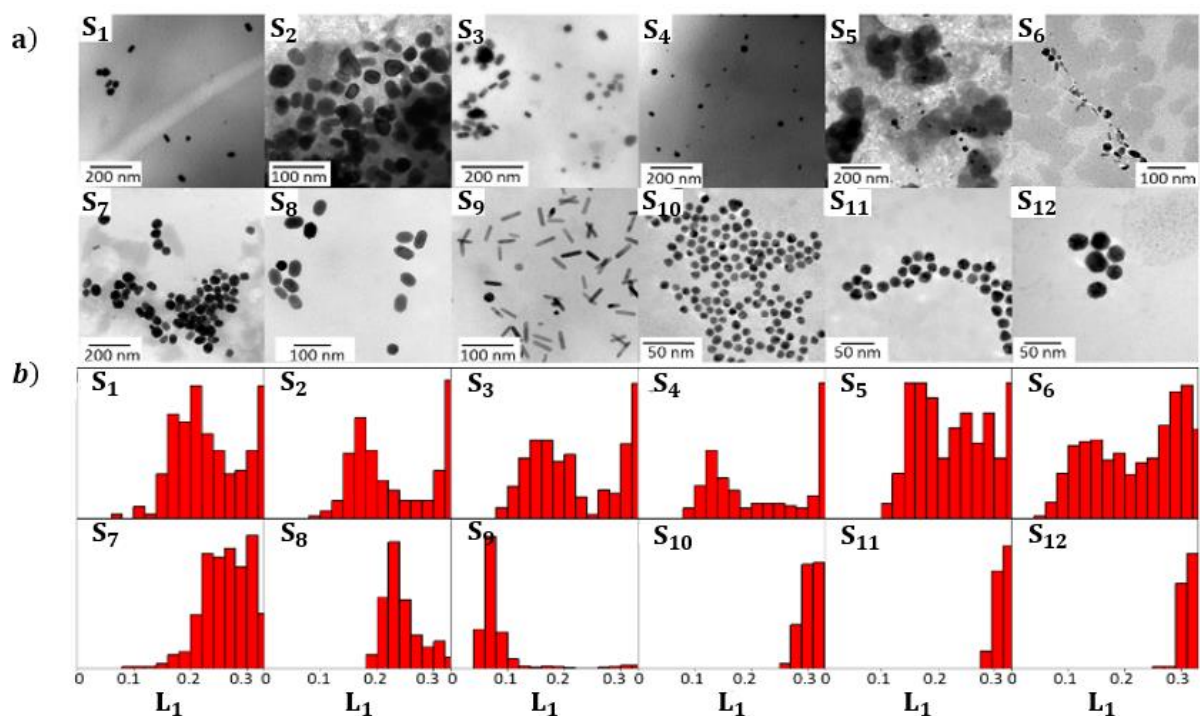


Fig. 4.15 : (a) Images MET et (b) distributions du facteur de dépolarisation des NPs contenues dans les suspensions colloïdales S_i ($i = 1, \dots, 12$).

Les suspensions S_1 à S_6 présentent clairement une distribution de forme bimodale. En effet, elles sont composées d'un mélange de NPs sphériques et de nanobâtonnets dont la valeur moyenne de L_1 est comprise entre 0,1-0,22. Au contraire, les suspensions S_7 à S_{12} sont composées d'une distribution de forme monomodale. S_7 montre une large distribution du facteur de dépolarisation centrée à 0,26 tandis que S_8 et S_9 présentent des distributions plus étroites respectivement centrées sur 0,23 et 0,07. Les suspensions colloïdales S_{10} , S_{11} et S_{12} ont des distributions de forme similaires. Ces suspensions contiennent des NPs sphériques de différentes tailles. Comme le montrent les images MET, les rayons des NPs dans S_{10} , S_{11} et S_{12} sont respectivement estimés à 3 nm, 10 nm et 16 nm. Ces suspensions sont utilisées pour étudier l'influence de la taille des NPs sur la classification des suspensions par l'ANN.

Les spectres d'extinction normalisés des suspensions colloïdales, mesurés dans la gamme spectrale de 400 à 800 nm, sont représentés sur la fig. 4.16. Chaque suspension présente un spectre différent. Ceci illustre la forte sensibilité des propriétés optiques des NPs d'or vis-à-vis de leur distribution de forme. Deux bandes de résonance plasmon de NPs d'or sont

clairement observées sur les spectres des suspensions colloïdales $S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_8$ et S_9 . La première bande de résonance plasmon est située dans la gamme spectrale 515 nm-550 nm tandis que la seconde est observée entre 600 et 800 nm. La présence de ces deux bandes peut être attribuée soit aux deux modes de résonance plasmon des nanobâtonnets, soit à une distribution bimodale de forme des NPs. Au contraire, une seule bande de résonance plasmon, située dans la gamme spectrale 520-600 nm, est observée dans les spectres des suspensions colloïdales S_1, S_7, S_{10}, S_{11} et S_{12} . S_1 et S_7 présentent une bande de plasmon plus large que celle de S_{10}, S_{11} et S_{12} .

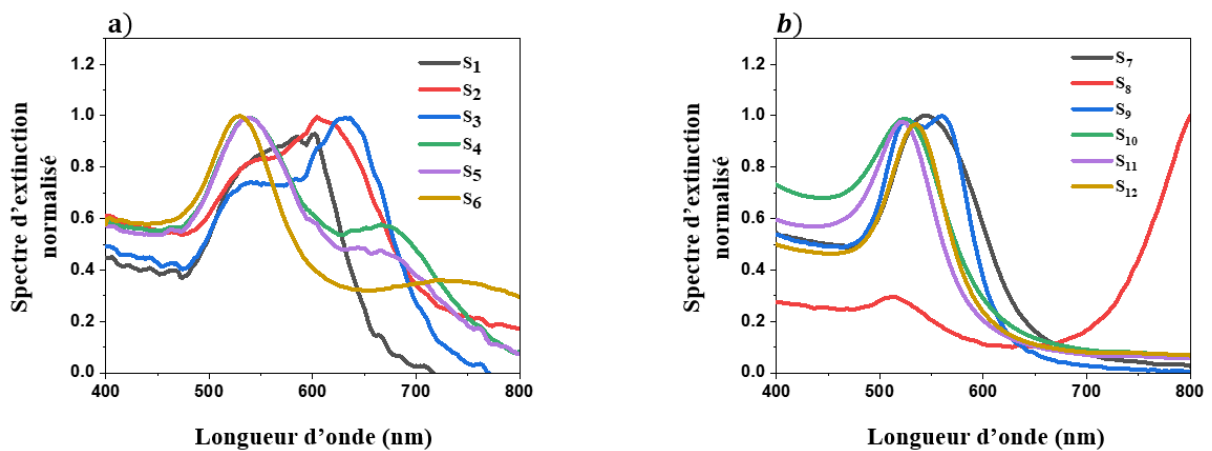


Fig. 4.16 : Spectres d'extinction normalisés de suspensions colloïdales qui contiennent (a) des distributions de forme de NPs bimodales et (b) monomodales.

Les spectres d'extinction sont utilisés comme entrées de l'ANN. Les résultats de classification de l'ANN, rapportés dans le tableau 4.1, reproduisent correctement ceux obtenus par MET à l'exception de la suspension S_{10} pour laquelle le rayon moyen des NPs est de 3 nm. Plusieurs auteurs ont montré que des effets de confinement sont observés pour des NPs de taille inférieure à 5 nm. En d'autres termes, la fonction diélectrique des NPs dans S_{10} ne peut pas être assimilée à la fonction diélectrique du massif. Puisque les données d'apprentissage sont simulées sans tenir compte des effets de confinement, l'ANN ne peut pas être utilisé lorsque la taille des NPs est inférieure à 5 nm. Pour surmonter ce problème, les effets de confinement doivent être introduits dans le modèle SDEMT. Néanmoins, dans la plupart des cas, les suspensions sont correctement triées en fonction de leur distribution.

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	S_{11}	S_{12}
TEM	B	B	B	B	B	B	M	M	M	M	M	M
ANN	B	B	B	B	B	B	M	M	M	B	M	M

Tableau 4.1 : Comparaison entre les mesures MET et la classification ANN obtenue pour les suspensions colloïdales S_i ($i = 1, \dots, 12$). B et M désignent respectivement des distributions bimodales et monomodales.

En résumé, une méthode originale basée sur un réseau de neurones est introduite pour fournir des informations qualitatives sur les distributions de forme des NPs à partir de leur spectre d'extinction normalisé. Cette méthode permet de distinguer une distribution de forme monomodale et d'une distribution bimodale. Les performances de la classification de l'ANN sont évaluées sur des données simulées et expérimentales. Nous avons démontré que le réseau de neurones est un outil efficace pour caractériser les distributions de la forme des NPs à condition que les effets de confinement soient négligeables. Contrairement au MET qui nécessite un traitement d'image et une analyse statistique de la forme des NPs, la classification par ANN permet de caractériser rapidement les suspensions colloïdales juste après leur synthèse.

3.2.3. Suivi de la variation de forme des NPs par le modèle SDEMT.

L'objectif de cette partie est de développer une technique de caractérisation in-situ capable de suivre l'évolution de la distribution de forme des NPs sous faisceau laser. Cette technique met à profit le dispositif schématisé dans la fig. 4.1. Les spectres d'extinction mesurés pendant l'exposition laser, avec une fréquence de 10 Hz, sont analysés par le modèle SDEMT. Nous donnons ici un exemple d'exploitation des spectres.

La fig. 4.17 montre l'ensemble des spectres mesurés lorsque la suspension NR5 est exposée à un faisceau laser de fluence 0.8 J.cm^{-2} . A l'instant initial, le spectre d'extinction de la suspension est composé de 2 bandes situées à 508 nm et à 830 nm. Ces bandes sont respectivement associées au mode de résonance plasmon transversale et longitudinale des nanobâtonnets d'or de NR5 (fig. 4.18). Au cours de l'exposition laser, la bande de résonance plasmon associée au mode longitudinal se décale progressivement vers le bleu tandis que son

amplitude décroît. La bande de résonance attribuée au mode transversal à un comportement différent. Son amplitude augmente pendant l’irradiation laser. Au bout de 10 s, un équilibre est atteint où seule la bande située à 520 nm est observée. Ces spectres sont ensuite analysés par le modèle SDEMT en utilisant l’algorithme de Levenberg-Marquardt¹³. Cet algorithme permet de déterminer, pour chaque spectre, les paramètres de la distribution de forme ($\overline{L_1}$, σ_p et σ_s) et les fractions volumiques (f_p et f_s) en minimisant l’écart quadratique moyen entre les spectres mesurés et ceux calculés par le modèle SDEMT. Cet algorithme nécessite d’initialiser au préalable les paramètres ajustables. Pour cela, nous commençons par déterminer les paramètres libres du premier spectre. Les autres spectres sont traités séquentiellement en utilisant les paramètres trouvés pour le spectre n comme paramètre initial pour le spectre $n+1$.

Les spectres modélisés représentés sur la fig. 4.17 (b) reproduisent l’allure des spectres mesurés. Cette procédure permet également de suivre l’évolution de la distribution du rapport d’aspect des NPs. En accord avec les mesures MET, la suspension est initialement composée de nanobâtonnets d’or de rapport d’aspect compris entre 0.1 et 0.3. La distribution en rapport d’aspect évolue ensuite pendant l’irradiation. En effet, la population de NPs décroît rapidement tandis qu’une nouvelle population de nanoparticules sphériques apparaît. A l’état final, la suspension est uniquement composée de NPs globalement sphérique. Ce résultat est en accord avec les mesures MET.

Cette technique de caractérisation permet donc de suivre l’évolution de la distribution de forme des NPs pendant une exposition à un faisceau laser. Cette technique est exploitée dans la suite de ce chapitre pour étudier les mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs.

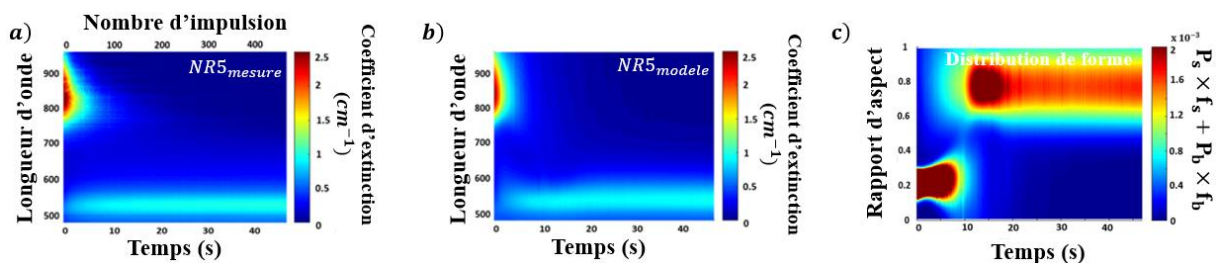


Fig. 4.17 : (a), (b) montre la comparaison entre l’évolution de la coefficient d’extinction mesurée et modélisée en fonction de temps d’irradiation laser. (c) montre l’évolution de la distribution de forme des NPs en fonction de temps d’irradiation laser extraite du modèle SDEMT.

3.3 Etudes des Mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs sous faisceau laser

Dans cette partie, nous allons mettre à profit la technique de caractérisation des distributions de forme que nous venons de présenter afin d'étudier l'évolution de la morphologie des NPs sous faisceau laser. Les résultats seront aussi ensuite analysés par le modèle MTM afin de les corrélérer aux mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs.

3. 3.1 Influence de la distribution initiale des NPs

Cette partie est dédiée l'étude de l'influence des distributions de taille et de forme des NPs sur les cinétiques de fragmentation et de remodelage des spectres. Trois suspensions colloïdales NRS, NR4 et NR5 sont utilisées. La fig. 4.18 montre les images MET des suspensions avant exposition laser.

Trois suspensions colloïdales (NRS, NR4 et NR5) composées de nanoparticules d'or dans l'eau sont utilisées pour cette étude. NRS est synthétisée par voie chimique grâce à la méthode développée par El-Sayed *et al.*⁹ tandis que les autres proviennent de Sigma-Aldrich. La forme et la taille de ces nanoparticules sont, dans un premier temps, déterminées par MET. Les images MET des échantillons, présentées dans la fig. 4. 18, révèlent que ces suspensions sont initialement composées de nanoparticules d'or sphériques et de nanobâtonnets d'or. L'analyse de ces clichés MET permet d'extraire les distributions de taille (fig. 4.19) et de rapport d'aspect (fig. 4.20) des NPs. Dans le cas présent, la taille des NPs est assimilée à leur petit diamètre de Féret.

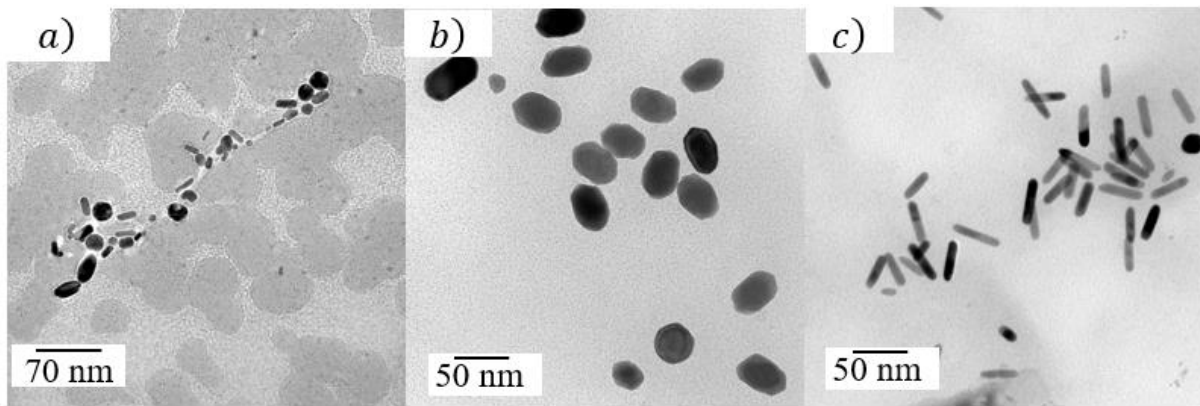


Fig. 4. 18 : Images MET des échantillons (a) NRS, (b) NR4, (c) NR5.

D'après les figs. 4. 19 et 4. 20, la suspension NRS présente une distribution en rapport d'aspect bimodale. En effet, cette suspension contient un mélange de nanoparticules sphériques et de nanobâtonnets dont le rapport d'aspect est compris entre 0.2 et 1. Leur petit diamètre de Férét est compris entre 3 nm et 25 nm. En comparaison, les distributions de rapport d'aspect des nanoparticules NR4 et NR5, respectivement centrées sur 0.6 et 0.28, sont plus étroites. En effet ces suspensions sont composées de nanobâtonnets dont la distribution en rapport d'aspect est monomodale.

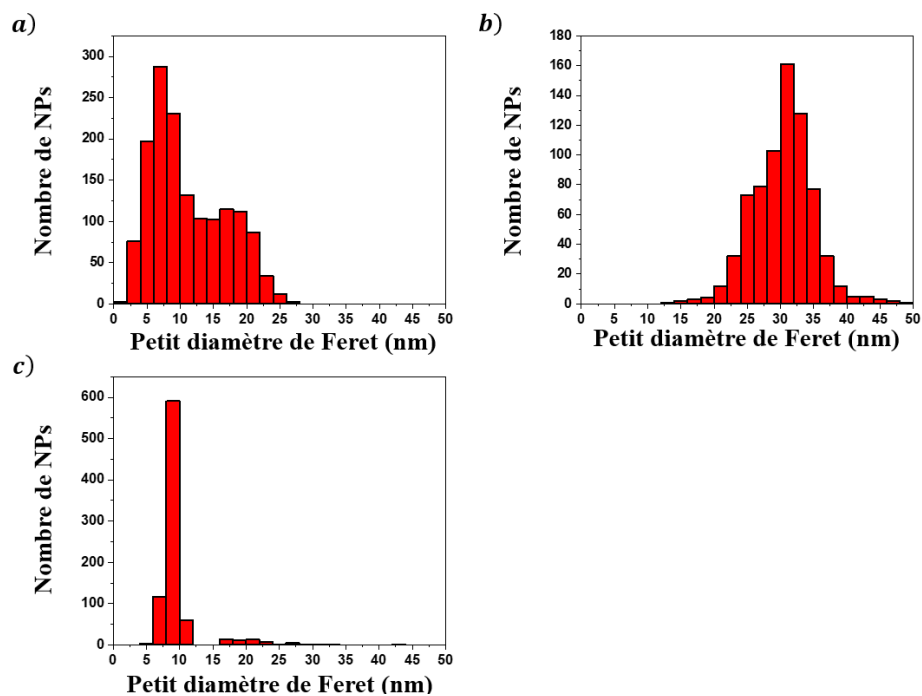


Fig. 4. 19 : Distributions du petit diamètre de Férét des nanoparticules contenues dans les suspensions (a) NRS, (b) NR4 et (c) NR5.

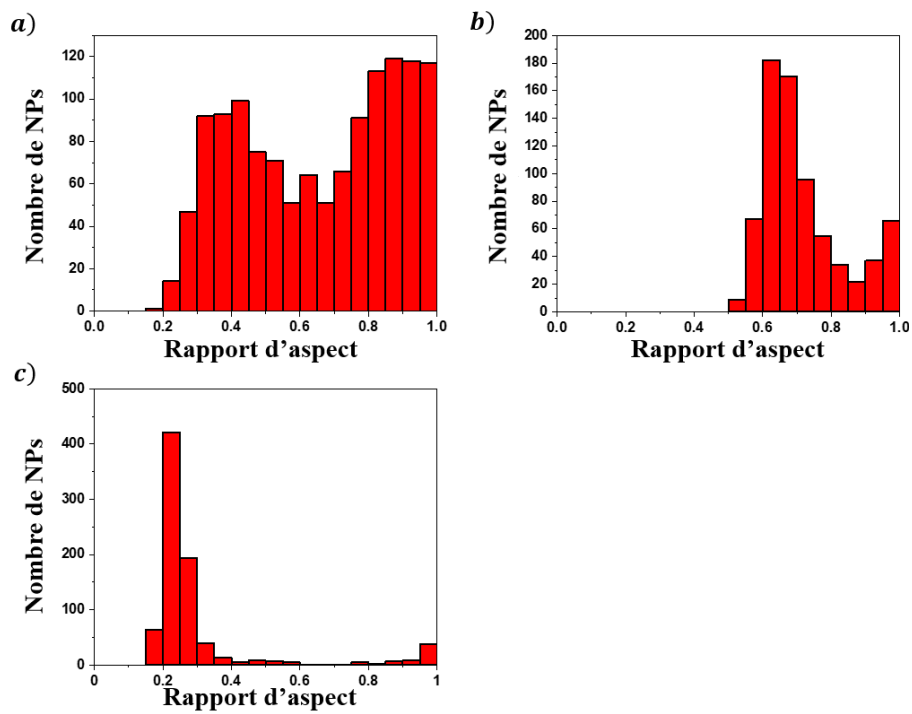


Fig. 4.20 : Distributions du rapport d'aspect des nanoparticules contenues dans les suspensions (a) NRS, (b) NR4 et (c) NR5.

Ces 3 suspensions sont ensuite exposées au faisceau laser du dispositif schématisé sur la fig. 4.1 afin d'étudier les mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs. La durée d'exposition et la fluence du laser sont respectivement fixées à 30 min et 0.8 J.cm^{-2} . La fig. 4.21, montrent les images MET ainsi que les distributions de taille et de forme des différentes suspensions après exposition laser.

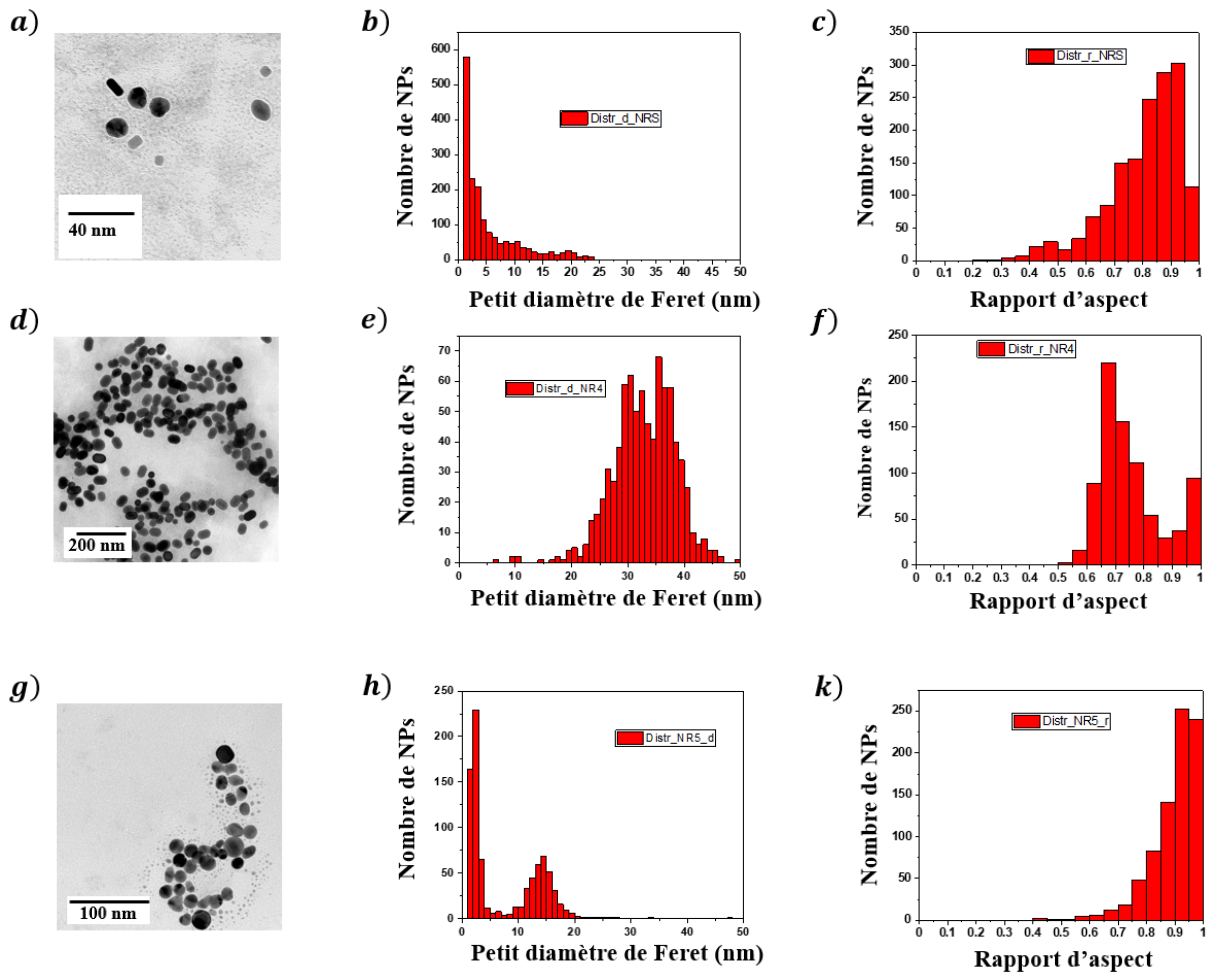


Fig. 4.21 : (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (k) montre les images MET, les distributions de taille et les distributions de forme pour les suspensions NRS (a, b et c), NR4 (d, e et f), NR5 (g, h et k).

D'après les images MET de la fig. 4.21, la suspension NRS, une fois irradiée, est composée de nanoparticules sphériques et nanobâtonnets d'or. Leur rapport d'aspect et leur diamètre de Féret sont respectivement 0.85 et 6 nm. Les nanoparticules de la suspension NR4 reste inchangée après l'exposition du faisceau laser. NR5 contient des nanoparticules sphériques dont le diamètre de Féret est inférieur à 10 nm.

Afin d'interpréter ces résultats nous avons projeté les distributions de taille et de rapport d'aspect mesurées par MET sur un diagramme de phase simulé par le modèle MTM pour une fluence de 0.8 J.cm^{-2} (fig. 4.22). Chaque point correspond à une NP visualisée par MET.

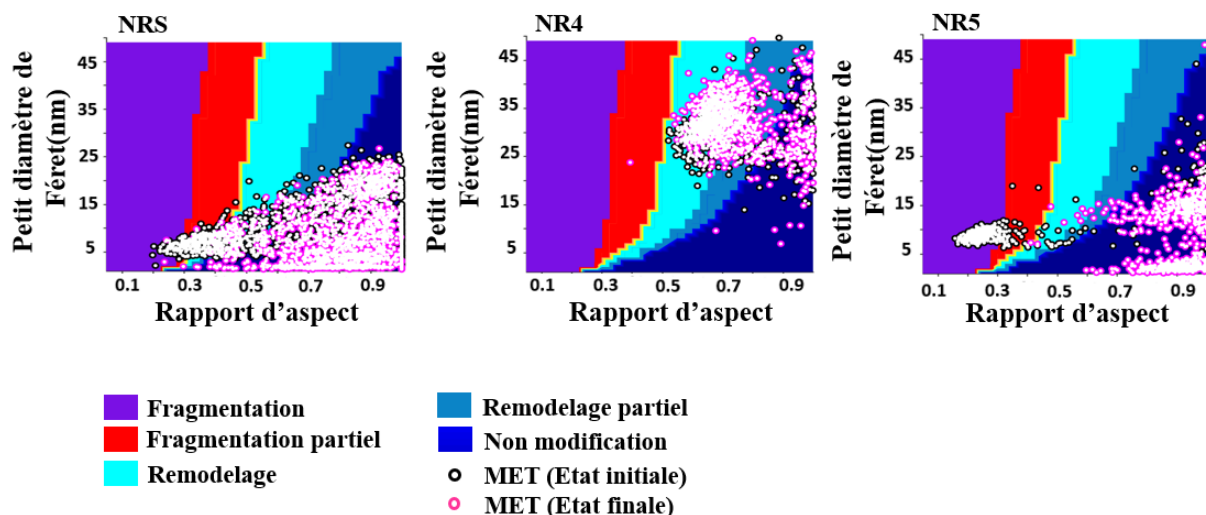


Fig. 4.22 : Diagramme de phase simulé d'après le modèle MTM à un fluence 0.8 J.cm^{-2} ; chaque point rose représente une NP mesurée par les images MET des suspensions NRS, NR4 et NR5 après exposition laser; Chaque point blanche représente une NP observé par les image MET des suspension NRS, NR4 et NR5 avant exposition laser; le ligne vert représente la transformation isochore d'une NB vers une NP sphérique.

Pour l'échantillon NRS, la population initiale de NPs couvre une grande partie du diagramme de phase. Après exposition, les NPs situées dans les zones de fragmentation et la zone de remodelage totale disparaissent. Seule les NPs dont le rapport d'aspect est proche de 1 subsistent. Ces NPs sont localisées dans une zone du diagramme de phase où la morphologie des NPs est peu affectée par le laser.

Dans le cas de l'échantillon NR5, les NPs sont initialement localisées sur la frontière entre la zone de fragmentation totale et la zone de fragmentation partielle. Après exposition, ces NPs disparaissent pour laisser place à une double population de NPs sphériques : une première, notée P1, de diamètre moyen 15 nm et une seconde, dénommée P2, de diamètre moyen inférieur à 5 nm. La présence de cette distribution bimodale est en adéquation avec les prévisions du modèle MTM. En effets, en régime nanoseconde, l'énergie absorbée provoque une élévation de température. Lorsque la température attend la température d'ébullition de l'or, les atomes à la surface de la NPs commencent à s'évaporer. Ils se réagrègent ensuite entre eux pour former des NPs de petit diamètre. Lorsque la fragmentation est partielle un noyau d'or à l'état liquide subsiste. Afin de minimiser son énergie de surface, le rapport d'aspect du noyau augmente. Ce dernier se transforme en une NP sphérique. En résumé, la

population P1 est générée par les processus d'évaporation et d'agrégation des atomes d'or. Ces processus ont lieu dans les zones de fragmentation partielle et totale. La population P2 provient des noyaux générés dans la zone de fragmentation partielle. Dans le cas de l'échantillon NR4, l'exposition laser, à une fluence de 0.8 J.cm^{-2} , ne semble pas avoir d'impact significatif sur les NPs. En effet, d'après le modèle MTM, les NPs sont initialement localisées à la frontière entre la zone de remodelage totale et la zone de remodelage partiel. Par conséquent, l'absorption du faisceau laser par les NPs provoque une élévation de leur température jusqu'à la température de fusion. L'or devient alors liquide en surface. Ce mécanisme, associé à la zone de remodelage partielle, ne modifie pas le rapport d'aspect et la taille de la NP. En revanche, son effet reste perceptible puisque les NPs exposées au faisceau laser sont moins facettées que les NPs de départ (fig. 4.23).

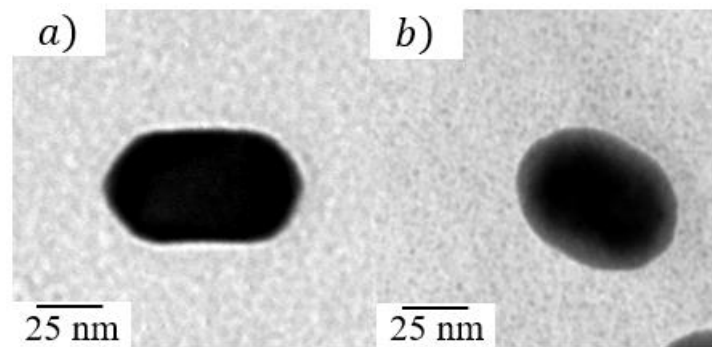


Fig. 4.23 : Image MET pour une NP de la suspension NR4 avant l'exposition laser (facettée)(a) et après l'exposition laser (arrondie) (b).

Nous souhaitons maintenant suivre l'évolution de la distribution de forme des NPs au cours de l'exposition laser. Nous allons utiliser à cet effet la technique de spectroscopie d'extinction présentée dans la partie 3.2.3. La fig. 4.24 montre l'ensemble des spectres d'extinction mesurés in-situ au cours de l'interaction laser-NPs. A l'état initial ($t = 0\text{s}$), les spectres (fig. 4.24) de chaque suspension présentent deux bandes, centrées à 730 nm et 530 nm pour NRS, à 560 nm et 526 nm pour NR5, et à 830 nm et 509 nm pour NR4. La première bande est attribuée au mode de résonance plasmon longitudinal des nanobâtonnets, tandis que la seconde est une combinaison entre le plasmon transversal des nanobâtonnets et la bande plasmon des NPs sphériques.

Au cours de l'exposition laser, la bande de résonance plasmon longitudinale des nanobâtonnets NRS et NR5 se décale vers le bleu tandis que son amplitude diminue en faveur de la bande plasmon des NP sphériques. Cette évolution est en accord avec les résultats MET. En effet, les nanobâtonnets s'expliquent par le fait que les NP d'or dans les suspensions colloïdales NRS et NR5 se transforment en des NP sphériques pendant l'irradiation laser. Le spectre d'extinction de la suspension NR4 reste constant au cours de l'irradiation laser. En effet, les clichés MET suggèrent que la taille et le rapport d'aspect des NPs de NR4 demeurent inchangés pendant l'exposition laser.

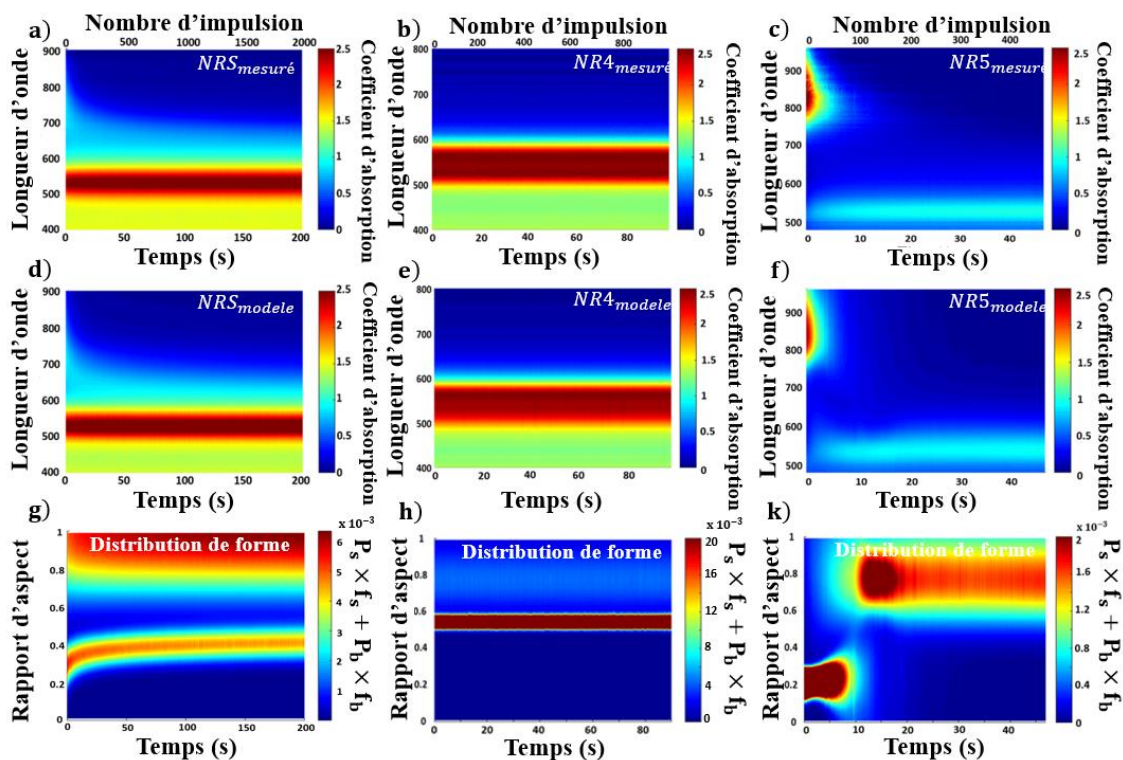


Fig. 4.24 : (a), (b), (c) Spectres d'extinction mesurés en fonction de temps d'irradiation laser à la fluence $0.8 J.cm^{-2}$ pour les suspensions colloïdales (a) NRS, (b) NR4 et (c) NR5. (d), (e), (f) Spectres d'extinction calculés par le modèle SDEMT en fonction du temps d'irradiation laser pour suspensions (d) NRS, (e) NR4 et (f) NR5. (g)(h)(i) Evolution de la distribution de rapport d'aspect déterminée par le modèle SDEMT pour les suspensions colloïdales (g) NRS, (h) NR4 et (k) NR5.

Nous avons ensuite analysé ces spectres à l'aide du modèle SDEMT. La fig. 4.24 (b), (e) et (h) montre que le modèle SDEMT reproduit l'ensemble des spectres mesurés. De plus, la fraction volumique totale (f) en NPs, estimée à 3 ppmv pour les 3 suspensions, reste constante pendant l'irradiation laser. Ces résultats confirment la qualité de la modélisation des spectres par le modèle SDEMT. Grâce à cette modélisation, nous pouvons suivre l'évolution de la distribution du rapport d'aspect des NPs d'or en fonction du temps d'irradiation (fig. 4.24). Le rapport d'aspect des NPs NR4 reste constant pendant l'irradiation. La distribution du rapport d'aspect de NRS et NR5 change pendant l'exposition au laser. L'augmentation de la concentration en NPs sphériques, observée dans les suspensions NRS et NR5, concorde avec les mécanismes de fragmentation totale et partielle des NPs. Par ailleurs, l'augmentation du rapport d'aspect des nanobâtonnets, observée pendant l'exposition de NRS peut être attribuée à une compétition entre les mécanismes de remodelage et de refroidissement des NPs. Une fois fondus, les nanobâtonnets tendent à devenir des sphères afin de minimiser leur énergie de surface. Cependant, au cours de leur transformation de forme, les nanobâtonnets se refroidissent et peuvent se resolidifier avant de devenir une NP sphérique. Le rapport d'aspect des nanobâtonnets augmente donc par le biais de ce mécanisme.

En résumé, nous concluons que l'évolution de la forme des NPs est intimement liée aux mécanismes de fragmentation et de remodelage des NPs. En particuliers, la distribution de forme des NPs obtenues après irradiation dépend de la distribution initiale et de la position des NPs dans le diagramme de phase simulé par le modèle MTM.

3.3.2 Impact de la fluence du laser

Nous avons discuté, dans la partie précédente, de l'influence de la distribution de forme initiale sur l'interaction laser-nanoparticules. Nous souhaitons à présent évaluer l'impact de la fluence laser sur les transformations de forme des NPs. Dans ce contexte, la suspension colloïdale NR5 est exposée à différentes fluences laser: $3,2 J.cm^{-2}$, $1,6 J.cm^{-2}$ et $0,4 J.cm^{-2}$. Dans la suite de cette partie, la suspension exposée à une fluence F sera nommée $NR5_F$.

La fig. 4.25 montre l'évolution de la distribution du rapport d'aspect des NPs mesurée par spectroscopie d'extinction pour différentes fluences laser. À faible fluence (fig.4.25 a), la population initiale des NPs est progressivement transformée en une distribution bimodale,

composée de NP sphériques dont le rapport d'aspect proche de 1, et de NPs ayant un rapport d'aspect compris entre 0,3 et 0,8. Ce résultat est confirmé par des images MET des NPs NR5_{0.4}. En effet, après exposition laser, la suspension est composée de NPs sphériques et de NPs en forme de ϕ . Les résultats de modélisation obtenus aux fluences laser intermédiaires et élevées sont également donnés sur la fig. 4.25. La distribution de forme finale de NR5_{1.6} est similaire à celle de NR5_{3.2}. Ces deux suspensions sont composées de NPs sphériques dont le diamètre moyen est estimé à 5 nm.

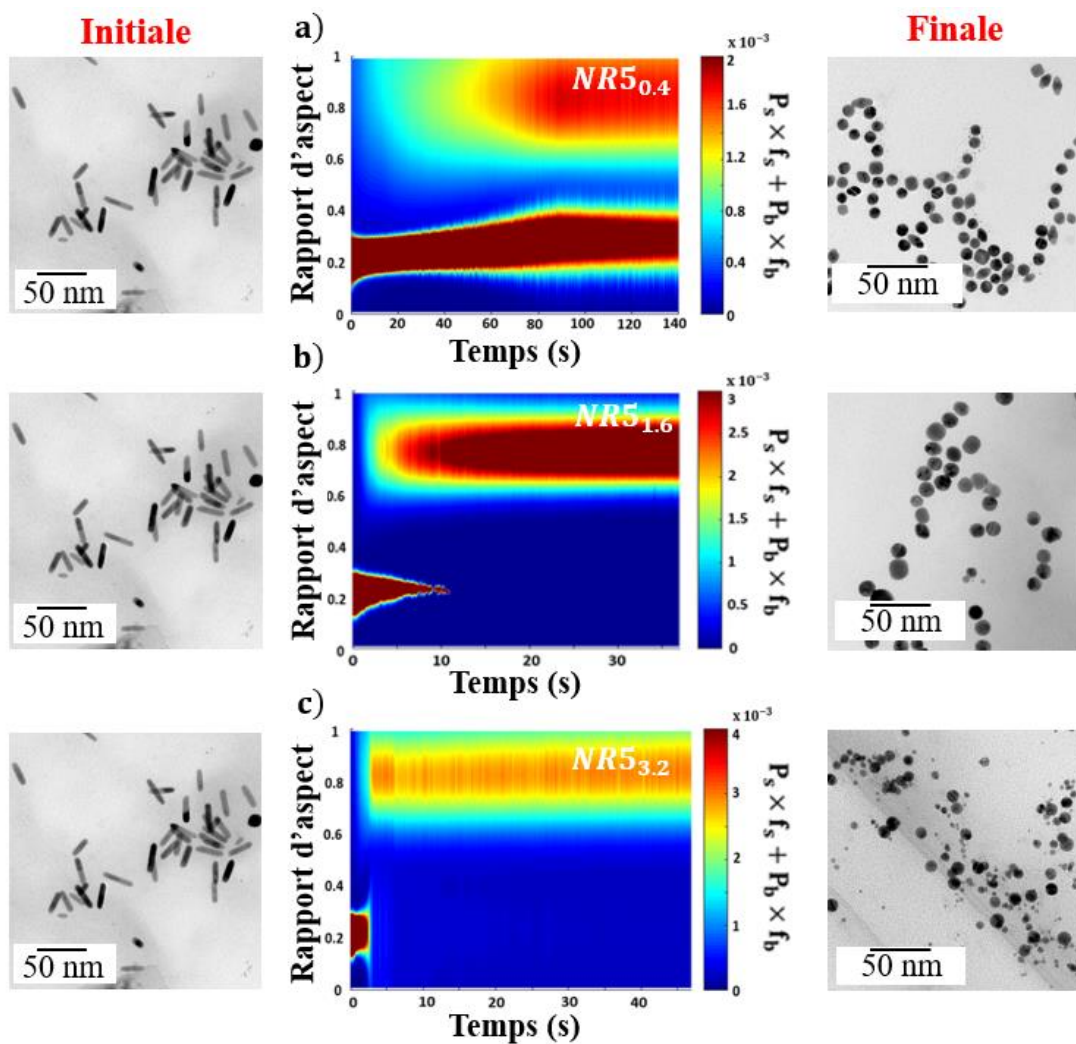


Fig. 4.25 : Distribution du rapport d'aspect des nanoparticules en fonction du temps d'irradiation laser à différentes fluence : (a) $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, (b) $1.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ et (c) $3.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; les images à la gauche correspondent aux images MET de la suspension initiale. Celles à droite de la figure les images MET des suspensions finales.

Pour aller plus loin dans l'étude des mécanismes conduisant à la transformation de forme des NPs, nous avons projeté les NPs visualisées par MET sur les diagrammes de phase simulés par le modèle MTM (fig.4.26). Cette représentation permet d'expliquer l'évolution de la forme de la NP lors de l'exposition au laser.

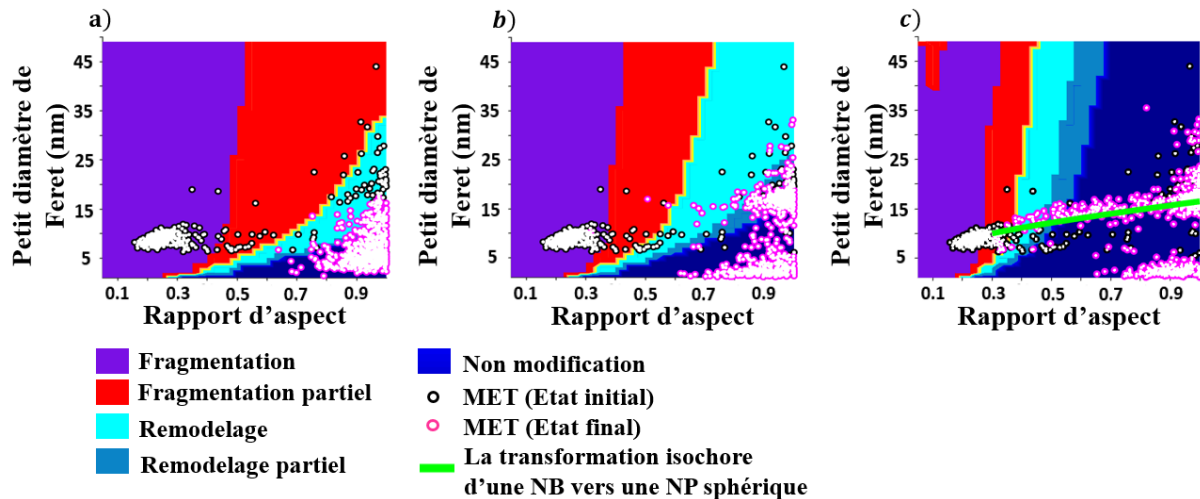


Fig. 4.26 : Diagramme de phase simulé d'après le modèle MTM pour des fluences (a) 3.2, (b) 1.6 et (c) $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; chaque point rose représente une NP mesurée par les images MET de la suspension NR5 après exposition laser; chaque point blanche représente une NP observé par les image MET de la suspension initiale NR5 avant exposition laser; le ligne vert représente la transformation isochore d'une NB vers une NP sphérique.

A forte fluence ($3.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$), la distribution initiale est localisée dans la zone de fragmentation totale. L'absorption du faisceau laser par les NPs provoque une élévation de leur température jusqu'à atteindre la température d'ébullition de l'or. L'énergie absorbée est alors suffisamment élevée pour que la totalité des atomes qui compose les NPs subissent une transition de phase de l'état liquide à l'état gazeux. Les nanoparticules sont alors fragmentées. Les atomes libérés s'agrègent entre eux pour former de petites NPs sphériques dont la taille moyenne est ici de l'ordre de 5 nm. Pour une fluence plus faible $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, la majorité des NPs contenues dans la suspension initiale, est située sur la frontière entre la zone de fragmentation partielle et la zone de fragmentation totale. Par conséquent, 2 populations de NPs sont générées. Une première constituée de NPs sphériques de taille inférieure à 5 nm, est produite par les atomes libérées à la surface de la NP lors de sa fragmentation partielle, et ceux libérés par la fragmentation

complète de la NP. La seconde population de NPs de taille moyenne 15 nm possède de rapport d'aspect compris entre 0.4 et 1. Elle couvre toute la largeur de la zone de non modification et est constituée de NPs sphériques et de NPs en forme de ϕ . Elles sont issues du mécanisme de fragmentation partielle. Ce mécanisme produit un noyau d'or en fusion. En conséquence, le noyau de la NP se transformé en une forme sphérique thermodynamiquement plus stable. Nous simulons l'évolution de la forme des NPs pendant le processus de remodelage. En négligeant le processus d'évaporation qui se produit à la surface du NP, le noyau subit une transformation isochore. Cette hypothèse est valable, puisque l'épaisseur de la couche évaporée d'un nanobâtonnet de rapport d'aspect 0.2 et de taille 10 nm, estimée à partir du modèle MTM, est inférieure à 1 nm à $0.4 J.cm^{-2}$. Pendant ce processus de remodelage isochore, le petit diamètre de Féret (d) et le rapport d'aspect (r) des nanobâtonnets doivent respecter la relation suivante:

$$d = d_0 \left(\frac{r}{r_0} \frac{3-r_0}{3-r} \right)^{\frac{1}{3}}, r_0 < r \leq 1, (4.10)$$

avec d_0 et r_0 le petit diamètre de Feret initial et le rapport d'aspect des nanobâtonnets. Comme le montre la fig. 4.26 (a), les NPs en forme de ϕ sont situées sur le chemin de remodelage défini par l'équation (4.10), confirmant que ces NP résultent du processus de remodelage des nanobâtonnets. Si le noyau de la NP se refroidit plus rapidement que le processus de remodelage, il retourne à son état solide avant d'atteindre la forme sphérique. La forme des NP résultantes, qui sont situées dans la zone des NPs non modifiées du diagramme de phase, reste inchangée par les impulsions successives.

Pour résumer, nous pouvons distinguer trois régimes de fluence laser. À fluence élevée, les nanobâtonnets sont complètement fragmentés en de petites NPs de forme sphériques. A fluence intermédiaire, la compétition entre les processus de fragmentation et de remodelage conduit à une distribution bimodale des NPs. Le régime de faible fluence est régi par les processus de remodelage partiel et complet. Les NPs après l'exposition laser ont des bords lisses et ont tendance à être plus sphériques. Pour les NPs qui présentent une forte anisotropie, la compétition entre les processus de refroidissement et de remodelage produit des NPs en forme de ϕ . Malgré que l'orientation aléatoire des nanobâtonnets dans la suspension, les diagrammes de phase simulés en considérant un faisceau laser polarisé le long du grand axe

de des nanobâtonnets, permettent d'expliquer les distributions des NPs obtenues après exposition laser. A 1064 nm, la section efficace d'absorption des nanobâtonnets devient maximale lorsque la mode de résonance plasmon longitudinal est sélectivement excité. En d'autres termes, le nanobâtonnet reste pratiquement inchangé lorsque la lumière incidente est polarisée le long de son petit axe. Du fait de son mouvement aléatoire dans la suspension, ce nanobâtonnet peut se réorienter au cours des impulsions successives. Nous concluons qu'en raison de ces impulsions multiple, σ_{L_SPR} joue un rôle clé pour déterminer le seuil de fluence des processus de fragmentation et de remodelage.

3.3.3 Utilisation du modèle MTM pour le contrôle des distributions de forme post-synthèse

Chaque NP de la suspension NRS observée par MET est rapporté sur la fig. 4.28. Cette suspension est composée des nanobâtonnets d'or qui présentent une large distribution de forme et de taille. Leur rapport d'aspect et leur petit diamètre de Féret se situent respectivement dans les plages 0,2-1 et 3-25 nm. Ce type de distribution est souvent obtenu par voie de synthèse chimique. Un affinement de la distribution des nanobâtonnets peut être obtenu par des traitements post-synthèses tels que la méthode de l'ultracentrifugation à gradient de densité²⁸. Plusieurs auteurs^{2,3,5} ont montré que l'effet photothermique peut être considéré comme une alternative pour ajuster les distributions de taille et de forme des nanobâtonnets. Cependant, le choix de la fluence laser adéquate est une cruciale. En effet, la fluence régit directement la distribution de forme des NPs obtenue après irradiation. Dans ce contexte, nous proposons d'exploiter le modèle MTM pour corréler la fluence à la distribution obtenue après l'exposition.

Pour affiner les distributions des NPs, la suspension NRS a été exposés à 3 fluences laser (1.6 , 0.8, 0.4 $J.cm^{-2}$) pendant 30 min. La fig. 4.27 montre les images MET et la distribution de NPs de la suspension NRS obtenus après exposition au laser.

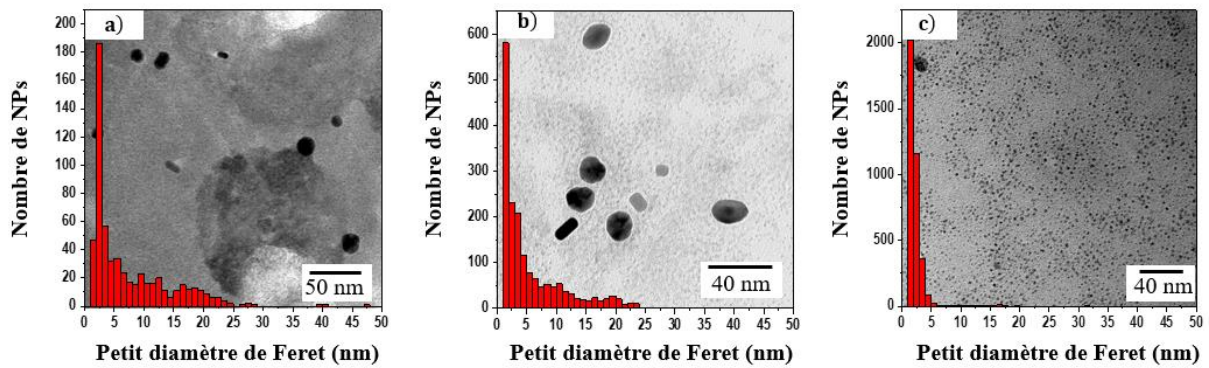


Fig. 4.27 : Figure montre les images MET et les distributions de taille de la suspension NRS après exposition laser aux fluences (a) 0.4 , (b) 0.8 , (c) $1.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Comme prévu, la largeur des distributions des nanobâtonnets diminue à mesure que la fluence du laser augmente. En effet, à une fluence de $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, seuls les nanobâtonnets dont le rapport d'aspect est inférieur à $0,4$ sont supprimés, tandis qu'à une fluence plus élevée, la suspension est principalement composée de NP sphériques.

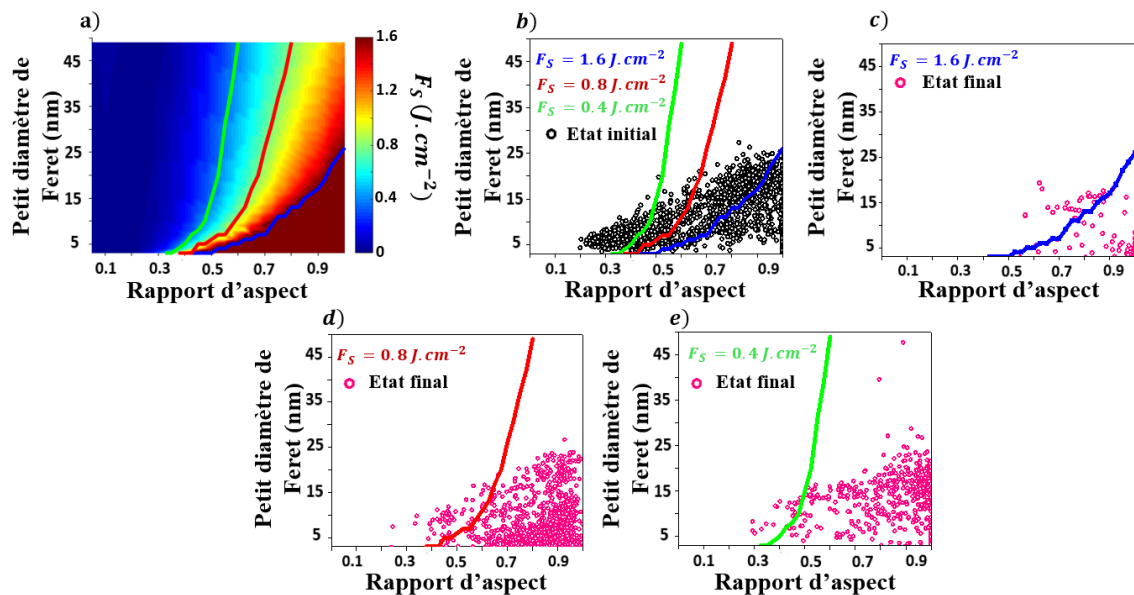


Fig. 4.28 : (a) Seuil de fluence laser F_S nécessaire pour remodeler les nanobâtonnets, simulé dans l'espace (d, r) par le modèle MTM. Représentation dans l'espace (d, r) des nanobâtonnets de la suspension NRS observés par MET avant (points noirs (b)) et après l'exposition au laser (points roses) à (c) $1.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, (d) $0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ et (e) $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les lignes verte, rouge et bleue correspondent respectivement à la frontière entre la zone de remodelage complet et la zone de remodelage partiel pour $F_S = 1.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Comme indiqué dans la section précédente, les processus de fragmentation et de remodelage complet permettent de supprimer certains nanobâtonnets de la suspension. Comme le remodelage complet se produit à une fluence plus faible que la fragmentation complète, le seuil de fluence laser F_s , défini comme la fluence minimale requise pour obtenir un remodelage complet des nanobâtonnets, est un paramètre crucial pour contrôler les distributions des nanobâtonnets. La fig. 4.28 corrèle le seuil de fluence F_s déterminé à partir du modèle MTM au rapport d'aspect et au petit diamètre de Féret des nanobâtonnets. Le seuil de fluence diminue à fur et à mesure que le diamètre de Féret des nanobâtonnets augmente. De plus, sa valeur est réduite pour les nanobâtonnets à forte anisotropie. Ce comportement suit celui de la section efficace d'absorption des nanobâtonnets à 1064 nm. En conséquence, nous nous attendons à ce que l'effet photothermique puisse être utilisé pour réduire la largeur de la distribution des nanobâtonnets en supprimant prioritairement les nanobâtonnets de plus grand diamètre et de plus petit rapport d'aspect. Cette conclusion est en accord avec les images MET réalisées sur les suspensions NRS exposées au faisceau laser (fig. 4.28 c, d et e). Comme le montre la fig. 4.28 pour chaque fluence laser F_{las} , nous pouvons définir dans l'espace (r, d) deux domaines séparés par une frontière d'isofluence définie par $F_s = F$. Conformément au modèle MTM, nous remarquons que les nanobâtonnets sont supprimés si leur seuil de fluence est inférieur à la fluence laser ($F_s \leq F$) (fig. 4.28). Ainsi, le modèle MTM peut être utilisé pour définir finement la fluence laser requise pour obtenir les distributions de NPs souhaitées.

3.3.4 Utilisation du modèle MTM pour prédire la distribution de forme

Nous voulons repousser la limite du modèle MTM dans le but de prédire les distributions des NPs obtenues après exposition laser. Pour cela, nous avons mis en place la procédure suivante. Pour chaque NP observée par MET, deux angles d'orientation (θ, φ) sont générés aléatoirement. Par conséquent, nous considérons que les NPs sont aléatoirement orientées par rapport à la polarisation du faisceau laser. Nous avons ensuite appliqué le modèle MTM sur ces NPs pour déterminer la taille et la forme des NP obtenues après la première impulsion laser :

- Si la NP est positionnée dans un zone de non modification ou de remodelage partiel, nous considérons que la NP n'a subi aucune modification suite à l'exposition laser.
- Si la NP est positionnée dans un zone de remodelage totale. La NP subit une transition de phase. L'or est alors en fusion. La NP se transforme en une NP sphérique en conservant son volume (transformation isochore). Le diamètre (d_l) de la NP sphérique ainsi obtenue est calculé par le biais de l'équation suivante :

$$d_l = d \left(0.5 \left(\frac{3}{r} - 1 \right) \right)^{1/3}, \quad (4.11)$$

Avec d et r sont le petit diamètre de Feret et le rapport d'aspect initial de la NP.

- Si la NP est positionnée dans une zone de fragmentation partielle, la surface de la NP s'évapore tandis que le cœur reste à l'état liquide. Le diamètre du cœur est estimé grâce à l'équation suivante :

$$d_c = \left(\frac{6}{\pi} (t_2 + t_3 - \tau) \frac{\frac{\sigma_{abs} F_{las} - \pi d \kappa (T_{vap} - T_{amb}) - \delta \frac{\pi d^2}{r} T_{vap}^4}{\tau}}{\rho_l \Delta H_{vap}} \right)^{1/3}. \quad (4.12)$$

t_2 est le temps nécessaire pour que la NP atteigne la température de vaporisation tandis que t_3 est le temps nécessaire pour qu'une NP soit entièrement vaporisée.

- Si la NP est positionnée dans une zone de fragmentation totale, la NP se vaporise totalement. Les clusters générés lors de la fragmentation de la NP s'agrègent ensemble pour former des NP primaires dont le diamètre critique (d_1) est déterminé en minimisant l'enthalpie libre de la NP :

$$d_1 = \frac{4\gamma\rho_l T_m}{\Delta H_m (T_m - T_0)}. \quad (4.13)$$

$\gamma = 0.27 \text{ N.m}^{-1}$ est la tension superficielle effective entre l'or fondu et l'eau. Les NPs primaires peuvent être considérées comme des monomères qui s'agrègent entre eux pour

former des NPs sphériques secondaires distribuées en taille. L'évolution de la concentration n_k des NPs sphériques secondaires, résultant de la coalescence de k monomères, est donnée par ²⁹:

$$\frac{dn_k}{dt} = \sum_{\substack{i+j=k \\ i \leq j}} C_{ij} n_i n_j - \sum_i C_{ik} n_i n_k, \quad (4.14)$$

Le diamètre d_k de ces NPs secondaires est donné par :

$$d_k = k^{1/3} d_1. \quad (4.15)$$

Le premier terme de l'équation 4.14 est le taux de croissance des NPs de diamètre d_k tandis que le second terme est la vitesse à laquelle elles disparaissent pour former des NPs plus grandes. Les taux de collision C_{ij} entre les NPs, sont calculés en considérant un processus de coalescence contrôlé par diffusion dans le cadre de l'approximation de sphères rigides²⁹.

En combinant ces équations avec le modèle MTM, nous pouvons calculer la taille des NPs après l'exposition laser. En raison du processus de fragmentation, le nombre de NPs augmente pendant le calcul. Cependant, le modèle MTM assure la conservation du volume total occupé par les NPs. La même procédure est ensuite répétée sur les NPs filles pour simuler une exposition multi impulsion. Cette procédure est exécutée jusqu'à ce que la distribution des NPs filles converge. La fig. 4.29 compare la distribution des NPs de la suspension NRS mesurés par MET à celles simulées par le modèle MTM. Le modèle MTM reproduit toutes les distributions observées par MET. Ce résultat suggère que le modèle MTM est un outil puissant pour prédire la distribution des NPs obtenue après l'exposition au laser.

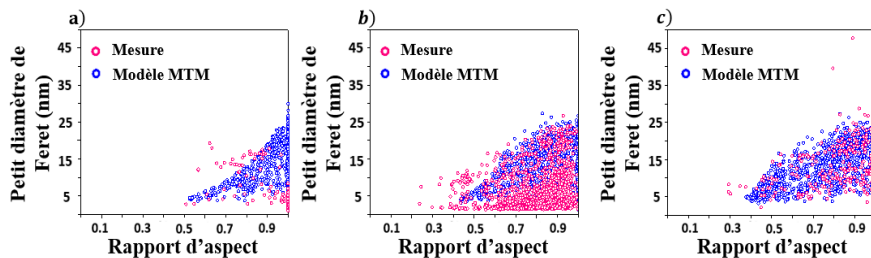


Fig. 4.29 : Distribution des NPs mesurée (points roses) et simulée (points bleus) après exposition de NRS à des impulsions laser de fluence (a) $1.6 J.cm^{-2}$, (b) $0.8 J.cm^{-2}$ et (c) $0.4 J.cm^{-2}$.

3.3.5. La cinétique de fragmentation/remodelage

La spectroscopie d'absorption in situ peut être utilisée pour étudier la cinétique de la modification photo-induite des suspensions colloïdales. Nous suivons l'évolution de la fraction volumique des NPs dont les rapports d'aspect r_0 sont respectivement égaux à 0,28, 0,54 et 0,22 pour les suspension NRS, NR4 et NR5. Ces valeurs correspondent aux rapports d'aspect moyen des distributions initiales. Par exemple, la cinétique de modification des NPs de la suspension NR5 est donnée sur la fig. 4.30 (a) pour 3 fluences laser. La fraction volumique de la population de nanobâtonnets sélectionnée diminue exponentiellement au cours de l'exposition au laser. Comme l'illustre la fig. 4.30 (a), cette variation, attribuée aux processus de remodelage et de fragmentation, peut être décrite par une équation cinétique du premier ordre:

$$fP(r_0, t) = ae^{-\frac{t}{\tau}} + b. \quad (4.16)$$

r_0 est le rapport d'aspect sélectionné. $a + b$ est la fraction volumique des nanobâtonnets à $t = 0$ et b est la fraction volumique restante après exposition au laser. Leurs valeurs sont directement estimées à partir des spectres d'absorption enregistrés aux états initial et final. La constante de temps τ est obtenue en utilisant une procédure de régression linéaire. Plus cette constante est grande et plus les cinétiques de changement de forme sont lentes. Cette constante est reportée sur la fig. 4.30 (b) pour différentes distributions initiales et fluences laser. Comme prévu, la constante de temps diminue lorsque la fluence du fluences laser augmente. Deux régimes sont observés: Pour une fluence inférieure à 2 J.cm^{-2} , la constante de temps dépend fortement de la distribution initiale des NPs, tandis qu'à une fluence plus élevée, toutes les constantes de temps convergent vers la même valeur.

Afin d'interpréter ces résultats, nous avons exploiter le caractère prédictif du modèle MTM (équation 4.11 à 4.15). Nous simulons l'évolution de la forme de 1000 NPs observée par MET. Chaque étape de simulation est associée à une nouvelle impulsion laser. Nous supposons qu'après l'impulsion laser, les NPs refroidissent jusqu'à ce que leur température atteigne la température ambiante. En effet, ce processus de refroidissement se produit en

quelques μs , ce qui est inférieur à la cadence de tir du laser. Les simulations sont effectuées en utilisant la procédure suivante:

- La position z de chaque NP dans la cellule est choisie aléatoirement dans la plage 0 - 1 cm selon une distribution uniforme. Les simulations montrent que la position de la NP dans la cellule a un impact négligeable sur la vitesse de réaction. En effet, du fait de la faible concentration et de la faible section efficace d'absorption des NPs à la longueur d'onde laser, les suspensions ont un coefficient d'absorption relativement faible à 1064 nm.
- A chaque impulsion, chaque NP a une probabilité $P = 1/16$ d'être exposé au laser. Cette valeur est définie par le rapport entre le volume irradié et le volume de la suspension.
- Les NP sont orientés de manière aléatoire par rapport à la polarisation du faisceau laser. Ainsi, un couple d'angles d'orientation (θ, φ) est choisi aléatoirement pour chaque NP à chaque impulsion.

Notre objectif est uniquement de retranscrire qualitativement l'impact de la fluence sur la constante de temps τ . La constante de temps est évaluée à partir de l'évolution du nombre de NPs restante, après chaque impulsion, dans la gamme de rapport d'aspect $[r_0 - 0.1, r_0 + 0.1]$. Les résultats de la simulation sont présentés à la fig. 4.30 (c). Les simulations reproduisent les deux régimes observés sur la fig. 4.30 (b). À faible fluence, la vitesse de réaction est influencée par l'orientation aléatoire des NPs et la probabilité d'exposition aux impulsions laser. En effet la section efficace d'absorption d'une nanobâtonnets dépend de son orientation. A la longueur d'onde du laser, il atteint une valeur maximale lorsque le mode de résonance plasmon longitudinal des nanobâtonnets est sélectivement excité. En d'autres termes, seuls les nanobâtonnets qui sont orientés parallèlement à la polarisation laser peuvent être remodelés ou fragmentés à faible fluence. Ainsi, plusieurs impulsions sont nécessaires pour modifier la forme des NPs. A fluence élevée, l'énergie absorbée est suffisamment élevée pour induire une transition de phase de la NP quelle que soit l'orientation de la NP. Dans ce cas, la vitesse de réaction est régie par la probabilité d'exposition des NPs aux impulsions laser. Cette

probabilité ne dépend pas de la distribution de forme initiale. Ce résultat explique la convergence de toutes les constantes de temps à fluence élevée.

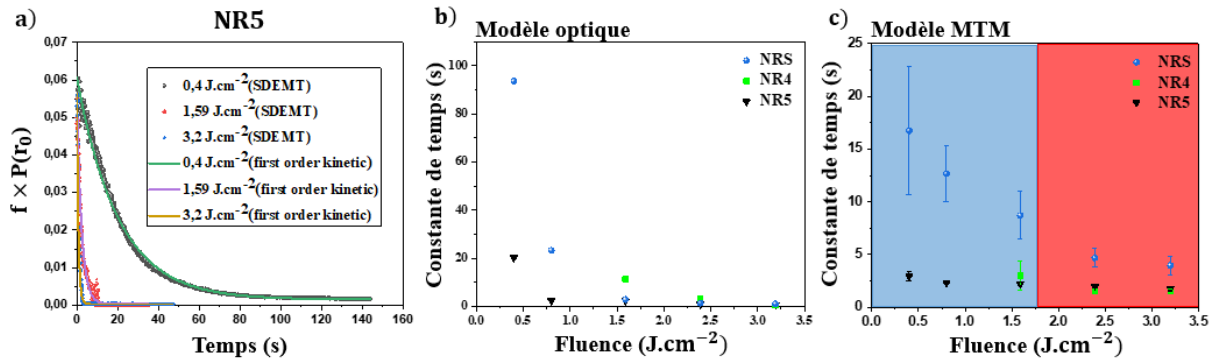


Fig. 4.30 : (a) Evolution de la fraction volumique au rapport d'aspect de 0,22 pour la suspension NR5 à différentes fluences laser, (b) variation de la constante de temps en fonction de la fluence calculée par le modèle optique pour différentes suspensions NRS, NR4 et NR5, (c) variation de la vitesse de réaction en fonction de la fluence calculée par le modèle MTM.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé et validé une technique de caractérisation originale basée sur la spectroscopie d'extinction permettant d'analyser la morphologie de NPs d'or en suspension. Cette technique repose sur une modélisation poussée des spectres d'extinction par la théorie de Mie et par le modèle SDEMT. Les paramètres estimés sont les fractions volumiques, les distributions de taille et les distributions de rapport d'aspect des NPs. Grâce à l'algorithme mis en jeu, l'exploitation des spectres par la théorie de Mie ne nécessite aucun a priori sur la distribution de taille. En revanche, l'analyse des spectres par le modèle SDEMT requiert une connaissance préalable du nombre de modes de la distribution de forme. Afin de lever ce verrou, nous avons combiné le modèle SDEMT à un classificateur neuronal capable de distinguer une distribution de forme monomodale, d'une distribution bimodale. Le principal avantage de la spectroscopie d'extinction réside dans sa capacité à sonder un grand nombre de NPs contrairement au MET. De plus cette technique non destructive est compatible avec un suivi in situ. La spectroscopie d'extinction est alors mise à profit pour

étudier les mécanismes de remodelage et de fragmentation des NPs sous un faisceau laser fonctionnant en régime nanoseconde. Afin d'obtenir un diagnostic en temps réel de l'évolution de la distribution de forme et de taille des NPs, nous avons intégré sur un banc d'irradiation laser, un dispositif de spectroscopie d'extinction. Nous avons montré que les cinétiques de modification de forme des NPs suivent deux régimes. Ces résultats sont alors interprétés grâce à des simulations obtenues par le modèle MTM. A basse fluence, la vitesse de fragmentation des NPs dépend fortement de leur orientation. En revanche, à haute fluence, les NPs sont fragmentées quel que soit leur orientation.

Par ailleurs, nous avons montré que la forme des NPs obtenues après irradiation dépend principalement de la fluence du laser et de la distribution de forme initiale des NPs. Lors de la fragmentation, les NPs subissent une transition de phase. Elles se vaporisent pour produire des NPs sphériques de taille inférieure à 5 nm. Ce mécanisme a préférentiellement lieu à haute fluence pour des NPs de faible rapport d'aspect. La fragmentation partielle, qui a lieu à plus faible fluence, génère quant-à-elle une double population de NPs. En effet, seuls les atomes situés sur la surface des NPs sont vaporisés. Il subsiste alors un noyau d'or en fusion. Afin de minimiser son énergie de surface, ce noyau tend à devenir sphérique. Ce mécanisme, également observé lors du remodelage complet des NPs, rentre toutefois en compétition avec le refroidissement des NPs. Des NPs en forme de f sont alors observées lorsque la NP se solidifie avant qu'elle est eue le temps de devenir une sphère.

Nous avons également exploité le modèle MTM pour prédire les distributions de forme et de taille des NPs après exposition laser. Nous avons montré que le modèle MTM peut être considéré comme un outil efficace pour déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour contrôler les distributions de forme et de taille des NPs via une exposition laser post-synthèse.

Références

1. A. Takami, H. Kurita and S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1226–1232.
2. D. Werner and S. Hashimoto, Controlling the Pulsed-Laser-Induced Size Reduction of Au and Ag Nanoparticles via Changes in the External Pressure, Laser Intensity, and Excitation Wavelength, *Langmuir*, 2013, **29**, 1295–1302.
3. S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6152–6163.
4. S. Inasawa, M. Sugiyama and Y. Yamaguchi, Bimodal Size Distribution of Gold Nanoparticles under Picosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9404–9410.
5. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7575–7577.
6. C. L. Lawson and R. J. Hanson, Solving Least Squares Problems, 1995.
7. V. Amendola and M. Meneghetti, Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4277–4285.
8. J. A. Scholl, A. L. Koh and J. A. Dionne, Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles, *Nature*, 2012, **483**, 421–427.
9. B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1957–1962.
10. A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. En Naciri, S. Akil and N. Chaoui, Experimental and theoretical determination of the plasmonic responses and shape distribution of colloidal metallic nanoparticles, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 134108.
11. Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui, Y. Zhang and A. En Naciri, Extended Maxwell-Garnett-Mie formulation applied to size dispersion of metallic nanoparticles embedded in host liquid matrix, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 044705.
12. C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, 1998.

13. K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Q. Appl. Math.*, 1944, **2**, 164–168.
14. B. D. Busbee, S. O. Obare and C. J. Murphy, An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 414–416.
15. J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan and P. Mulvaney, Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solutions, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 571–579.
16. S. E. Lohse and C. J. Murphy, The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1250–1261.
17. Z. Guo, X. Fan, L. Xu, X. Lu, C. Gu, Z. Bian, N. Gu, J. Zhang and D. Yang, Shape separation of colloidal gold nanoparticles through salt-triggered selective precipitation, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4180.
18. V. Sharma, K. Park and M. Srinivasarao, Shape separation of gold nanorods using centrifugation, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, **106**, 4981–4985.
19. B. P. Khanal and E. R. Zubarev, Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12634–12635.
20. S. Li, Z. Chang, J. Liu, L. Bai, L. Luo and X. Sun, Separation of gold nanorods using density gradient ultracentrifugation, *Nano Res.*, 2011, **4**, 723–728.
21. M. Hanauer, S. Pierrat, I. Zins, A. Lotz and C. Sönnichsen, Separation of Nanoparticles by Gel Electrophoresis According to Size and Shape, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2881–2885.
22. G.-T. Wei, F.-K. Liu and C. R. C. Wang, Shape Separation of Nanometer Gold Particles by Size-Exclusion Chromatography, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 2085–2091.
23. A. Ishimaru, S. Kitamura, R. J. Marks, L. Tsang, C. M. Lam and D. C. Park, Particle-size distribution determination using optical sensing and neural networks, *Opt. Lett.*, 1990, **15**, 1221–1223.
24. G. Cybenkot, Approximation by superpositions of a sigmoidal function, *Springer*, 1989, **2**, 303–314.
25. M. Z. Yacoub and Y. S. Bennani, FEATURES SELECTION AND ARCHITECTURE OPTIMIZATION IN CONNECTIONIST SYSTEMS, *International Journal of Neural Systems*, 2000, **10**, 379–395.
26. D. W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431–441.

27. C. M. Bishop, Neural Computing Research Group Aston University, Birmingham, UK, 23.
28. S. Li, Z. Chang, J. Liu, L. Bai, L. Luo and X. Sun, Separation of gold nanorods using density gradient ultracentrifugation, *Nano Res.*, 2011, **4**, 723–728.
29. T. E. Itina, On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 5044–5048.

Conclusion générale

Ce manuscrit de thèse a été consacré d'une part aux études théorique et expérimentale de la formation des nanoparticules (NPs) métalliques par ablation laser en un milieu liquide, et d'autre part à la modélisation des propriétés optiques et thermiques de l'interaction laser-nanoparticules.

Nous nous sommes intéressés spécifiquement aux mécanismes d'ablation laser en milieu liquide (ALML) et les phénomènes d'interaction laser-NPs qui sont dominés par un processus thermique en régime nanoseconde. Pour cela, nous avons mis en place un dispositif original d'ablation laser en milieu liquide en configuration horizontale. Ce montage expérimental basé sur l'irradiation d'une cible cylindrique mise en rotation à haute vitesse a permis de générer, avec succès, des NPs d'Or pures de taille inférieure à 5 nm dans l'eau pure. Un banc de spectroscopie d'extinction in situ, résolue en temps, est également développé et intégré dans le dispositif d'élaboration des NPs par ALML. Ce couplage a permis de suivre en temps réel l'évolution de la forme des NPs et du rendement d'ablation laser pendant la synthèse et d'évaluer le rôle du transport de masse sur la distribution de forme et le rendement de production des NPs.

Dans ce travail de thèse, il est démontré sans ambiguïté que les NPs générés par notre dispositif horizontal ALML sont des NPs primaires issues du processus de coalescence se déroulant dans la bulle de cavitation. La stratégie développée pour la génération de ces petites NPs est focalisée sur la limitation de l'interaction du faisceau laser avec les NPs en suspension dans la solution :

- en favorisant le transport de masse des NPs produites par la mise en rotation de la cible,
- en adaptant la longueur d'onde du laser à la réponse optique de la solution colloïdale,
- en limitant le parcours du laser dans la solution colloïdale,
- en limitant la fluence du laser,
- et en maximisant l'ouverture numérique de la lentille de focalisation.

Les paramètres importants influents sur le rendement des NPs produites, sur les distributions de taille et sur la répétabilité des réponses de ces suspensions colloïdales ont fait l'objet d'études approfondies. Pour cela notre démarche s'appuie fortement sur le couplage avec le dispositif de diagnostic optique in situ basé sur la mesure de l'extinction de la solution en

fonction de la durée d'ablation et aussi sur une étroite synergie entre l'ALML et la modélisation numérique des réponses plasmoniques des solutions. Ainsi, une série de modèles optiques a été mise en place afin de modéliser correctement les caractéristiques optiques des nanoparticules formées. Les spectres d'extinction ont fait l'objet d'une modélisation fine par la théorie de Mie et par le modèle SDEMT (*Shape Distributed Effective Medium Theory*). La modélisation des spectres par le modèle SDEMT a permis d'extraire les évolutions temporelles de la fraction volumique des NPs d'Or et de la masse ablatée par impulsion. Cette étude a ainsi montré la corrélation entre l'évolution de la morphologie de la surface de la cible et la baisse de la masse ablatée tout au long de l'exposition de la cible au laser. La microtexturation de la surface de la cible a été détectée comme étant un paramètre très probablement responsable de limitation à la fois de l'efficacité du transport de la matière ablatée en favorisant la condensation des espèces ablatées à la surface de la cible, des échanges thermiques entre la surface cible et le fluide environnant avec pour conséquence de limiter l'élévation de température consécutive à l'absorption de l'impulsion, mais également de la fluence du laser du fait de l'augmentation de la surface exposée au laser.

Un autre volet important dans ce travail de thèse a été dédié aux études de l'exposition d'une suspension colloïdale d'or à un faisceau laser pulsé en régime nanoseconde pour affiner les distributions de taille des NPs et pour comprendre les mécanismes de remodelage et de fragmentation des NPs. Là aussi, les modélisations des réponses optiques par la théorie de Mie et par le modèle SDEMT ont contribué à extraire des informations précieuses sur la morphologie de NPs d'or en suspension après exposition laser. Nous avons montré qu'il est possible par cette méthode d'estimer les fractions volumiques des NPs mais aussi les distributions de taille et les distributions de rapport d'aspect de ces NPs d'or. Pour le même objectif, nous avons réalisé une série de modélisation encore plus poussée des spectres d'extinction en combinant le modèle SDEMT à un classificateur neuronal capable de distinguer une distribution de forme monomodale, d'une distribution bimodale sans la nécessité de disposer d'images de microscopie électronique à transmission (MET). En effet, nous avons privilégié cette technique de spectroscopie d'extinction pour sa capacité à sonder un grand nombre de NPs et sa compatibilité au suivi in-situ. La MET reste néanmoins incontournable pour la visualisation des NPs.

La spectroscopie d'extinction est alors mise à profit pour étudier les mécanismes de remodelage et de fragmentation des NPs sous un faisceau laser fonctionnant en régime

nanoseconde. Nous avons trouvé que l'évolution de la forme des NPs après irradiation laser est intimement liée à la fluence du laser et à la distribution de forme initiale des NPs. Nous avons ainsi montré que les cinétiques de modification de forme des NPs suivent deux régimes. A basse fluence, la vitesse de fragmentation des NPs dépend fortement de leur orientation. En revanche, à haute fluence, les NPs sont fragmentées quel que soit leur orientation. Lors de la fragmentation, les NPs subissent une transition phase. Elles se vaporisent pour produire des NPs sphériques de petites tailles. Ce mécanisme a préférentiellement lieu à haute fluence pour des NPs de faible rapport d'aspect. La fragmentation partielle, qui a lieu à plus faible fluence, génère quant-à-elle une double population de NPs. En effet, seuls les atomes situés sur la surface de la NPs sont vaporisés. Il subsiste alors un noyau d'or en fusion. Afin de minimiser son énergie de surface, ce noyau tend à devenir sphérique. Ce mécanisme, également observé lors du remodelage complet des NPs, rentre toutefois en compétition avec le refroidissement des NPs. Des NPs en forme de ϕ sont alors observées lorsque la NP se solidifie avant qu'elle est eue le temps de devenir une sphère.

Un modèle thermique de Takami modifié nommé MTM (*Modified Takami Model*) a été également introduit. Son utilité importante a été démontrée pour l'interprétation des mécanismes de l'interaction laser-NPs. Cette nouvelle version du modèle thermique corrige les limitations du modèle initial de Takami : MTM prend en compte les pertes, l'orientation de la NP par rapport à la polarisation du faisceau laser incident, la forme temporelle de l'impulsion laser et les distributions de taille et de forme des NPs. Nous avons exploité le modèle MTM pour prédire les distributions de forme et de taille des NPs après exposition laser. Nous avons montré que le modèle MTM peut être considéré comme un outil efficace pour déterminer les conditions expérimentales nécessaire pour contrôler les distributions de forme et de taille des NPs via une exposition laser post-synthèse.

En résumé ce travail marque une réelle contribution à la compréhension des mécanismes responsables de distributions de taille et de formes des nanoparticules métalliques à caractère plamonique obtenues par ablation laser en milieu liquide en régime nanosecondes. Une avancée concrète dans le domaine de la modélisation des propriétés optiques et thermiques de l'interaction Laser-Nanoparticules est également montrée dans cette thèse.

Pour les perspectives de ces travaux, nous souhaitons tout d'abord d'étudier l'influence de la rugosité de la cible sur le rendement de production des solutions colloïdales d'Au. Il est probable que les dimensions de la rugosité de la cible conditionnent la fraction volumique des NPs produites.

Dans le travail de thèse, nous avons mis en évidence l'impact de l'orientation aléatoire des NPs par rapport à la polarisation du laser sur les cinétiques de fragmentation des NPs. Dans ce contexte, nous projetons d'améliorer notre système de fragmentation des NPs en y intégrant :

- un dispositif capable d'orienter les NPs sous un champ électrique,
- un système de caractérisation polarimétrique.

L'orientation forcée des NPs en suspension offre un degré de liberté supplémentaire pour affiner les distributions de forme et de taille des NPs. Quant au système polarimétrique, il permettra de suivre simultanément l'évolution de la distribution de forme et de l'orientation des NPs au cours de l'exposition laser.

Bien que la spectroscopie d'extinction soit une technique intéressante pour la caractérisation de suspensions colloïdales, elle est cependant insensible à la partie réelle de fonction diélectrique du solvant contenant les NPs. Nous souhaitons alors utiliser l'ellipsométrie comme technique complémentaire à la spectroscopie d'extinction. Pour cela, une cellule ellipsométrique a été spécialement conçue pour améliorer la limite de détection de l'ellipsométrie en milieu liquide et ainsi exploiter le potentiel du modèle SDEMT dans les analyses ellipsométriques.

Dans un autre registre, nous envisageons d'étudier l'effet de la fonctionnalisation des NPs sur les réponses optiques. Dans cette optique, nous projetons de fonctionnaliser ces nanoparticules par des biopolymères d'intérêt dans le domaine thérapeutique. L'influence de ces biopolymères sur la croissance des nanoparticules et leur fonctionnalisation seront étudiés par des mesures optiques en temps réel et par la modélisation numérique. Il s'agit donc de réaliser un diagnostic in situ de l'évolution de la forme et du taux de fonctionnalisation des nanoparticules durant l'ablation laser.

Annexe 1

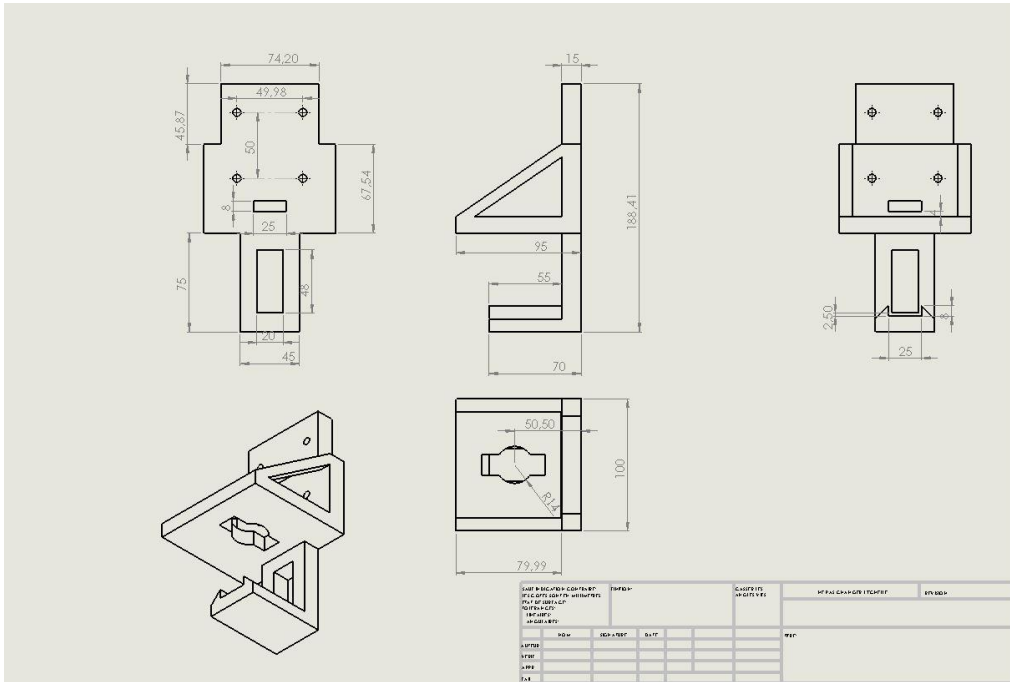


Fig. 1 : Dessin support moteur.

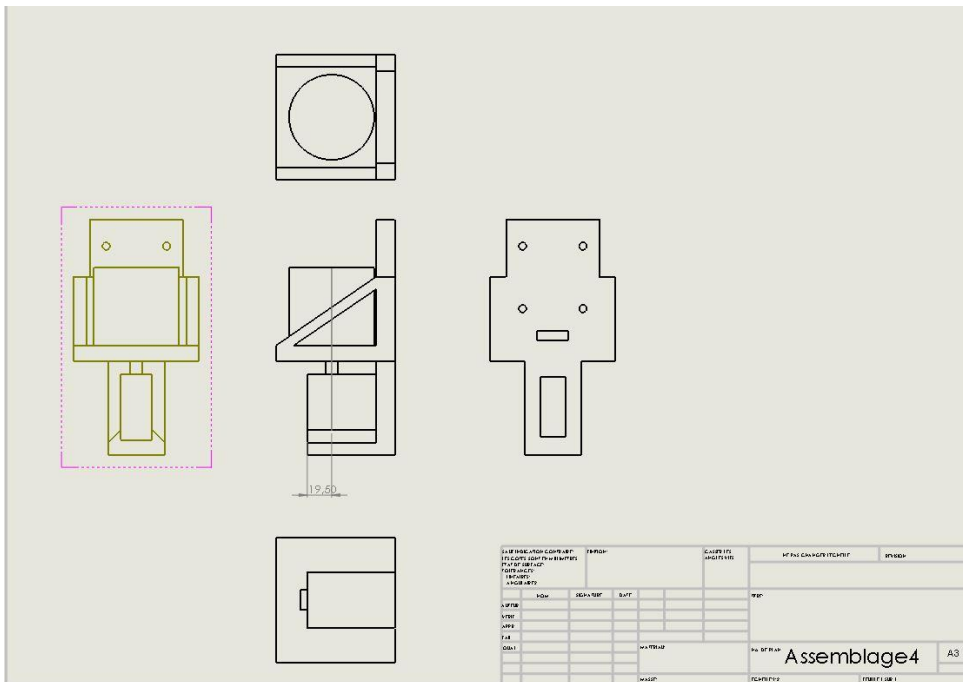


Fig. 2 : Dessin d'assemblage cible, moteur et cuve.