



HAL
open science

Étude de nanocristaux métalliques anisotropes par spectroscopies optique et vibrationnelle

Charles Vernier

► **To cite this version:**

Charles Vernier. Étude de nanocristaux métalliques anisotropes par spectroscopies optique et vibrationnelle. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS300 . tel-04829448

HAL Id: tel-04829448

<https://theses.hal.science/tel-04829448v1>

Submitted on 10 Dec 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



Sorbonne Université

École doctorale 388

Laboratoire Monaris / Équipe NARCOS

**Étude de nanocristaux métalliques
anisotropes par spectroscopies optique et
vibrationnelle**

Par Charles Vernier

Thèse de doctorat en Chimie-Physique

Sous la direction d'Hervé Portalès

Présentée et soutenue publiquement le 12 Septembre 2024

Devant un jury composé de :

Mme Souhir Boujday, Professeure

Mme Mona Tréguer-Delapierre, Professeure

M. Jérémie Margueritat, Chargé de recherche

Mme Fabienne Testard, Directrice de recherche CEA

M. Vincent Juvé, Chargé de recherche

M. Hervé Portalès, Maître de conférences

M. Lucien Saviot, Directeur de recherches

Présidente du jury

Rapportrice

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Directeur de thèse

Membre invité

 Except where otherwise noted, this work is licensed under <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

*Quand il jette en dansant son bruit vif et moqueur,
Ce monde rayonnant de métal et de pierre
Me ravit en extase, et j'aime à la fureur
Les choses où le son se mêle à la lumière.*

Charles Baudelaire, *Les Fleurs du mal*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Hervé Portalès pour m'avoir donné la possibilité de travailler sur un sujet riche et interdisciplinaire pendant ces trois ans. Merci pour ta patience, tes explications et ta bienveillance, ce fut un plaisir de travailler à tes côtés.

Je souhaiterais remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse, les rapporteurs Jérémie Margueritat et Mona Tréguer-Delapierre pour s'être intéressés de près à mon travail et leurs remarques pertinentes, les examinateurs Vincent Juvé et Fabienne Testard, et la présidente du jury Souhir Boujday. Merci à vous pour l'échange scientifique qui a suivi ma soutenance et pour les opportunités que vous donnez aux jeunes chercheurs en organisant des écoles d'été, des séminaires et des journées thématiques. Je remercie tout particulièrement Lucien Saviot, membre invité de mon jury : merci pour ta disponibilité, ton enthousiasme et le travail remarquable que tu fournis et qui nous est précieux à nous autres expérimentateurs.

Je tiens à remercier Christophe Petit, directeur du MONARIS, pour son accueil au sein du laboratoire. Je remercie chaleureusement Aline, Ludovic, Esmail et Guilhem pour les moments de convivialité lors d'écoles d'été ou des pauses café, ainsi qu'Imad et Nicolas pour l'organisation de la fête de la science au laboratoire. Merci à tous les membres de mon couloir pour les moments de détente sérieux (Pierre, Benoît, Pascale, Lahouari, Émilie) et moins sérieux (Michaël). Un grand merci à Bruno, pour sa gentillesse et l'aide précieuse qu'il nous apportée pour paralléliser un programme informatique, ainsi que pour le temps qu'il prend à former les doctorants moniteurs pour que les TPs se déroulent sans accroche. De même, merci à Nathalie Capron et Julien Toulouse grâce à qui ce fut un plaisir d'enseigner les mathématiques pour la chimie. Enfin, merci à Patrice et Mylène pour leur patience et leur gentillesse lorsqu'ils doivent gérer nos problèmes administratifs.

J'aimerais remercier James K. Utterback, avec qui nous avons eu une collaboration scientifique impeccable : j'espère qu'on se recroisera dans le futur ! Je remercie également Laurent Belliard pour les expériences effectuées sur son montage à l'INSP.

Un immense merci aux doctorants et post-doc du MONARIS, du LISE ou encore du LCPMR que j'ai eu le plaisir de côtoyer au laboratoire et parfois en dehors. J'adresse une mention très spéciale à Ashkan, Baptiste, Sathapana et Vaseem : nos pauses déjeuner me laissent des souvenirs inoubliables.

J'aimerais remercier Sylvain et Coco pour cette brillante année en coloc, ainsi que Florian, Damien D. Pierre, Briec, Damien T. et Jean-Xavier pour les « group meeting », les soirées jeux, les soirées pas jeux, les matins foot... Ce fut un plaisir de pouvoir échanger avec d'autres thésards en chimie venant d'autres laboratoires et travaillant dans d'autres domaines de la chimie.

Je remercie de tout cœur Nina, Claire et Gaétan : la rareté de nos rencontres n'a d'égale que leur intensité ! Ainsi qu'Elo : merci pour les escapades au pays des moutons. Un grand merci à Cécile, Anthony, Quentin, Pierre, Alex et Madeleine : ces voyages à la montagne ou à vélo avec vous furent de vraies respirations. J'espère qu'on continuera longtemps à se voir et à organiser de belles vacances. Merci à Paul, Alban, Jérémy et Maxime pour nos instants de réflexion intense.

J'aimerais remercier Jipé pour son soutien, les moments frères sœur que nous partageons me sont très précieux, ainsi que mon frère Albert et Laure. Mahaut et Gabrielle : c'est un plaisir de vous voir grandir et j'essaierai de passer vous voir aussi souvent que je l'ai fait jusqu'à maintenant. J'adresse une pensée à mes grands-parents, partis trop tôt. Enfin, je remercie mes parents grâce à qui j'ai eu toute la liberté de choisir ma voie.

Table des matières

Remerciements	4
Table des matières	6
Liste des abréviations	8
Introduction générale.....	9
I. Propriétés optiques des métaux : du massif à l'échelle nanoscopique	13
I.1. Propriétés optiques des métaux massifs	14
I.2. Propriétés optiques des métaux à l'échelle nanoscopique	20
I.3. Conclusions du Chapitre I	32
II. Propriétés vibrationnelles des métaux : du métal massif au nanocristal	33
II.1. Vibrations des solides cristallins massifs	33
II.2. Vibrations des nanoparticules métalliques : effet de confinement vibrationnel.....	40
II.3. Conclusion du Chapitre II	49
III. Étude de nanocubes d'argent d'arrondis différents par spectroscopie Raman basse fréquence et spectrophotométrie	51
III.1. Introduction	51
III.2. Synthèse de nanocubes d'argent par voie ascendante	52
III.3. Quantification absolue de l'arrondi des AgNCs.....	56
III.4. Propriétés optiques et vibrationnelles des nanocubes d'argent	60
III.5. Conclusions du Chapitre III.....	82
IV. Étude de nanobâtonnets d'or de différentes formes et structures cristallines par spectroscopie Raman basse fréquence et spectrophotométrie.....	85
IV.1. Introduction	85
IV.2. Synthèse et purification de nanobâtonnets d'or monocristallins et polycristallins.....	86
IV.3. Caractérisation d'AuNRs monocristallins par spectrophotométrie et TEM.....	94
IV.4. Étude des propriétés vibrationnelles de nanobâtonnets d'or de différentes structures cristallines, rapports d'aspect et tailles	106
IV.5. Conclusions du Chapitre IV	131

V. Étude de nanobâtonnets d'or monocristallins cœur-coquille or-argent par spectroscopie Raman basse fréquence et spectrophotométrie	133
V.1. Introduction	133
V.2. Synthèse d'AuNRs monocristallins recouverts d'argent.....	134
V.3. Modélisation des propriétés optiques d'AuNRs recouverts d'argent.....	136
V.4. Étude des propriétés vibrationnelles d'AuNRs recouverts d'argent.....	170
V.5. Conclusions du Chapitre V.....	176
Conclusion générale	177
Annexes.....	179
A. Purification par floculation.....	179
B. Paramètres de synthèse d'AuNRs SC, d'AuNRs PT et AuNRs@Ag	181
C. Principe de fonctionnement du tandem Fabry-Pérot	183
D. Auto-organisation de nanobâtonnets d'or à grande distance	187
Références bibliographiques	189
Liste des Figures.....	198
Liste des Tableaux.....	204
Éléments de valorisation de la thèse.....	205
Abstract in english.....	206
Résumé en français.....	206

Liste des abréviations

AA : acide ascorbique

AR : rapport d'aspect (Aspect Ratio)

AgNCs : nanocubes d'argent

AgNPs : nanoparticules d'argent

AuNPs : nanoparticules d'or

AuNRs_SC: nanobâtonnets d'or monocristallins (Single Crystal gold nanorods)

AuNR_SC@Ag: nanobâtonnets d'or monocristallins recouverts d'argent

AuNRs_PT : nanobâtonnets d'or polycristallins à section pentagonale (PentaTwinned)

BDAC : chlorure de benzyldimethylhexadecylammonium

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

CTAC : chlorure de cetyltriméthylammonium

DDA : discrete dipole approximation

EDX : Energy Dispersive X-rays

HAADF : High-angle annular dark-field imaging

HRTEM : microscopie électronique en transmission haute résolution

LFRS : Diffusion Raman basse fréquence (low-frequency Raman scattering)

LSPR : résonance de plasmon de surface localisé (Localized Surface Plasmon Resonance)

L-LSPR : résonance de plasmon de surface localisé longitudinale

T-LSPR : résonance de plasmon de surface localisé transverse

NaOL : oléate de sodium

NPs : nanoparticules

TEM : microscopie électronique en transmission

SEM : microscopie électronique par balayage (scanning electron microscopy)

SEM-FEG : microscopie électronique par balayage haute résolution (scanning electron microscopy field emission gun)

Introduction générale

Les métaux nobles sont résistants à la corrosion et présents à l'état natif dans la nature. Au sens strict, les métaux nobles sont Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt et Au. Au sens large, Cu et Ag sont souvent considérés comme des métaux nobles malgré leur tendance à s'oxyder (Cu) ou à ternir en présence de soufre (Ag). Compte tenu de leur existence à l'état natif dans la nature, ces métaux sont connus depuis l'Antiquité et ont connu de nombreuses applications : pièces de monnaie, ustensiles de cuisine, alliages (bronze, laiton), ou encore objets artistiques qui traversent les siècles grâce à leur faible réactivité chimique. Les métaux du groupe du platine (Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Ir) ont des propriétés catalytiques exceptionnelles. Les métaux de la colonne 11 sont d'excellents conducteurs de chaleur et de courant électrique et sont utilisés en électronique : l'abondance de Cu en fait un matériau de choix pour les fils électriques, Ag (meilleur conducteur métallique de chaleur et de courant connu) et Au sont parfois utilisés en électronique de précision. Enfin, Ag et Au sont utilisés pour fabriquer des miroirs dans la gamme du visible (Ag) ou de l'infrarouge (Au), gammes de longueurs d'onde où ils réfléchissent presque parfaitement la lumière.

Depuis les années 2000, l'étude des propriétés des métaux nobles a connu un changement de paradigme. De nombreux groupes se sont penchés sur les propriétés des métaux nobles non pas à l'état massif mais sous forme de nanoparticules (NPs), car les propriétés d'un métal sous forme de NPs changent par rapport aux propriétés du métal massif. Par exemple, l'or n'a pas de propriétés catalytiques à l'état massif, mais il a été montré qu'une solution colloïdale de nanoparticules d'or mesurant quelques nanomètres de diamètre peut catalyser certaines réactions chimiques.¹ Cela est dû à l'augmentation de la proportion d'atomes de surface du métal sous forme de NPs par rapport au métal massif, ainsi qu'à l'existence de sites actifs sur les NPs (arêtes, coins, pointes, surfaces de haute énergie). Une autre propriété remarquable des NPs d'Au, d'Ag ou de Cu est que la taille finie des NPs donne lieu à de fortes bandes d'absorption dans le visible lorsqu'une radiation lumineuse entre en résonance avec l'oscillation collective des électrons de conduction des NPs : Ce phénomène, connu sous le nom de *résonance plasmon de surface localisé*, a de nombreuses applications, par exemple dans le domaine de la spectroscopie Raman exaltée de surface (effet SERS)² ou pour fabriquer des bio-détecteurs.³ La taille finie des NPs a aussi pour conséquence le confinement d'ondes acoustiques sous la forme de modes de Lamb⁴ analogues à des phonons optiques, alors que les métaux nobles massifs n'ont pas de phonons optiques : les modes de vibration des NPs sont différents des vibrations des métaux qui les composent.⁵

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés optiques et acoustiques spécifiques de NPs d'or et d'argent qui résultent de l'effet de confinement sur l'interaction lumière-matière. Aujourd'hui, il est possible de fabriquer par synthèse chimique des NPs d'or ou d'argent de cristallinité contrôlée, ainsi que d'en changer la taille, la forme et même concevoir des nanostructures de type cœur-coquille. Ce sont

autant de paramètres qui vont influencer les propriétés optiques et acoustiques des NPs. Ainsi, des synthèses de NPs sont effectuées selon l'état de l'art, afin de travailler sur des populations de NPs présentant des dispersions de taille, de forme et de structure cristalline aussi faibles que possible.

Si de nombreuses études ont porté sur l'influence de la taille et de la forme des NPs sur leurs propriétés optiques ou vibrationnelles,⁶⁻¹¹ cette thèse s'attache à étudier à la fois les propriétés optiques de NPs par spectroscopie d'absorption UV-visible-NIR, et leurs propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman basse fréquence (LFRS). L'objectif est de corrélérer au maximum les informations structurales qui peuvent être obtenues par les deux techniques : les vibrations d'une NP métallique dépendent-elles de sa structure cristalline, de sa forme, de sa taille ? De quels paramètres dépend un spectre d'absorption UV-visible-NIR de NPs métalliques ? Ce travail implique bien sûr en parallèle l'observation des NPs par microscopie électronique en transmission (TEM) classique ou à haute résolution (HRTEM), méthodes de choix pour caractériser les paramètres structuraux d'une population de NPs.

Une des particularités de cette thèse est de travailler sur des NPs de structure cristalline contrôlée. À l'état massif, les métaux présentent une structure polycristalline dans la grande majorité des cas, avec des grains de taille variable. À l'échelle nanoscopique, leur structure peut être poly- ou monocristalline, selon les conditions de synthèse. La présentation de ce manuscrit de thèse répond à une logique « en descente de symétrie » : les deux premiers chapitres font l'état de l'art des propriétés optiques et acoustiques de systèmes bien connus, les NPs sphériques poly- et monocristallines. À partir du troisième chapitre, les objets étudiés sont des NPs métalliques monocristallines, de plus en plus anisotropes en forme : nanocubes, nanobâtonnets et cuboïdes de type cœur-coquille Au@Ag. Les spectres Raman basse fréquence de la plupart de ces objets étaient auparavant absents de la littérature. La spécificité de cette thèse est de sonder l'influence de la cristallinité sur les vibrations de nanocristaux d'or et d'argent de tailles et de formes différentes.

Le Chapitre I décrit brièvement les propriétés optiques des métaux étudiés dans cette thèse (Au, Ag). Ce chapitre donne ensuite les clés fondamentales de compréhension du phénomène de résonance plasmon de surface localisé ayant lieu dans les NPs d'or ou d'argent. Les facteurs dont dépendent la longueur d'onde et la largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon de surface localisé de NPs en solution sont passés en revue : composition, forme, milieu environnant, et taille.

Le Chapitre II décrit brièvement les propriétés vibrationnelles des métaux avant de passer en revue la thématique principale de cette thèse : les modes de vibration des NPs métalliques. Les techniques expérimentales pour mesurer les modes de vibration de NPs et les règles de sélection qui leur sont associées sont présentées, à savoir la spectroscopie Raman basse fréquence (LFRS) et la spectroscopie résolue en temps, dite « pompe-sonde ». L'obtention de spectres Raman basse fréquence de NPs métalliques est expliquée. Les facteurs dont dépendent les modes de vibration des NPs sont résumés.

Le Chapitre III introduit la spectroscopie Raman basse fréquence de nanoparticules d'argent monocristallines de forme cubique synthétisés au laboratoire. Ce chapitre montre, sous la forme d'un article, deux nouveaux effets jamais encore mesurés sur des nanocristaux d'argent cubiques : l'influence de la cristallinité et de la forme. Cet article illustre la complémentarité des techniques de spectroscopie Raman basse fréquence et de spectroscopie d'extinction UV-visible pour caractériser la taille, la forme et la cristallinité de nanocubes d'argent.

Le Chapitre IV est dédié aux propriétés optiques et vibrationnelles de nanobâtonnets d'or mono- et polycristallins. La synthèse de ces nanobâtonnets est brièvement discutée. Les apports et les limites de la spectroscopie d'absorption visible-NIR à la caractérisation d'une population de nanobâtonnets d'or monocristallins sont discutés à l'aide de données expérimentales. Enfin, les propriétés acoustiques de nanobâtonnets d'or mono- et polycristallins sont étudiées par spectroscopie Raman basse fréquence et spectroscopie pompe-sonde. On montre que ces deux méthodes permettent d'avoir accès au diamètre moyen et à la structure cristalline des échantillons. La qualité des synthèses de nanobâtonnets d'or monocristallins a rendu possible leur auto-assemblage en supra-cristaux de grandes dimensions.

Le Chapitre V décrit les propriétés optiques de nanobâtonnets d'or monocristallins recouverts d'argent sous la forme d'un article où l'influence de la forme des NPs sur les spectres d'absorption UV-visible-NIR est discutée. Enfin, ce Chapitre finit par l'étude des propriétés acoustiques de nanobâtonnets monocristallins d'or recouverts d'argent par spectroscopie Raman basse fréquence. L'origine des modes observés est discutée et l'analyse des données montre que les résultats obtenus sont compatibles avec la croissance épitaxiale de la couche d'Ag sur Au.

Chapitre I

I. Propriétés optiques des métaux : du massif à l'échelle nanoscopique

Les métaux ont un éclat brillant car ils réfléchissent fortement les longueurs d'onde appartenant au domaine spectral du visible. Par exemple, l'aluminium (Al) et l'argent (Ag) ont une couleur argentée, dite métallique, et réfléchissent fortement la lumière sur toute la gamme du visible, ce qui en fait des candidats idéaux pour fabriquer des miroirs. En revanche, le cuivre (Cu) est rouge et l'or (Au) est jaune, ce qui en fait des cas particuliers parmi les métaux qui, pour la plupart, ont tendance à avoir une couleur métallique. La couleur de l'or ne peut d'ailleurs être expliquée qu'en prenant en compte des effets relativistes dans le calcul des états électroniques.¹² En solution colloïdale (c'est-à-dire, quand le métal est sous forme de nanoparticules dispersées dans un solvant), les propriétés optiques des métaux plasmoniques (Al, Ag, Au, Cu) changent complètement par rapport aux métaux massifs : l'argent colloïdal est typiquement jaune, et l'or colloïdal est typiquement rouge.

Ce Chapitre commence par une brève description des propriétés optiques des métaux à l'état massif, puis décrit comment ces propriétés changent lorsque le métal est sous forme de nanoparticules.



Figure I-1 (a) Couleurs usuelles et numéros atomiques des métaux plasmoniques à l'état massif. (b) Solutions colloïdales de NPs fabriquées au laboratoire. De gauche à droite : nanosphères d'argent, nanosphères d'or, nanobâtonnet d'or de faible rapport d'aspect, nanobâtonnets d'or recouverts d'argent.

I.1. Propriétés optiques des métaux massifs

I.1.1. Introduction à l'indice de réfraction complexe

L'indice de réfraction complexe permet de décrire la réponse d'un matériau à un champ électrique.

L'indice de réfraction complexe est donné par la formule :

$$\tilde{n} = n + ik$$

La partie réelle n correspond à l'indice optique. Il s'agit du nombre par lequel la vitesse de phase de la lumière c est divisée lorsqu'on considère une onde lumineuse se propageant dans un matériau transparent d'indice n .

La partie imaginaire k décrit l'amortissement, c'est le coefficient d'absorption et il ne se manifeste qu'au voisinage d'une résonance (transition électronique, vibrationnelle, etc.).

Pour un matériau transparent, l'indice de réfraction est réel et peut être considéré constant sur de larges gammes de longueurs d'onde, par exemple les verres ont un indice de réfraction réel et égal à environ 1,5 dans toute la gamme du visible, d'où leur transparence.

I.1.1.1. Indice de réfraction complexe de l'or et de l'argent et lien avec la réflectivité

L'indice de réfraction d'un métal est complexe dans toute la gamme du visible : la partie imaginaire des indices de réfraction de l'or et de l'argent est élevée et bien supérieure à la partie réelle dans toute la gamme du visible. Cela traduit le fait que ces métaux sont opaques dans le visible, comme tous les métaux. La partie réelle de leur indice de réfraction est même très inférieure à 1 dans la majorité du domaine visible. Cela ne signifie pas qu'un rayonnement incident pourrait s'y propager à une vitesse supérieure à c , car la lumière ne se propage pas à proprement parler *dans* le métal. C'est en fait une onde évanescente ne transportant pas d'énergie qui se propage sur une distance très réduite (épaisseur de peau de l'ordre de 10 nm). Les parties réelle et imaginaire des indices de réfraction de l'or et de l'argent sont tracés sur la gamme UV-visible-NIR sur la Figure I-2.

À titre de comparaison, les parties réelle et imaginaire d'un isolant électrique transparent sont aussi reportées. L'indice de réfraction du diamant est réel et vaut $n = 2,4$ dans tout le domaine du visible et de l'infrarouge. Toutefois, n n'est pas constant lorsque la longueur d'onde se rapproche des transitions électroniques qui peuvent avoir lieu dans le diamant : c'est le phénomène de dispersion. Pour le diamant, la dispersion est très forte aux alentours de $\lambda = 100 \text{ nm}$, ce qui correspond aux transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ des liaisons C-C du diamant. La partie imaginaire de l'indice optique devient alors non négligeable devant la partie réelle.

Ces données sont accessibles dans la littérature pour Ag et Au¹³ et le diamant¹⁴ et sont représentées sur la Figure I-2 ci-dessous :

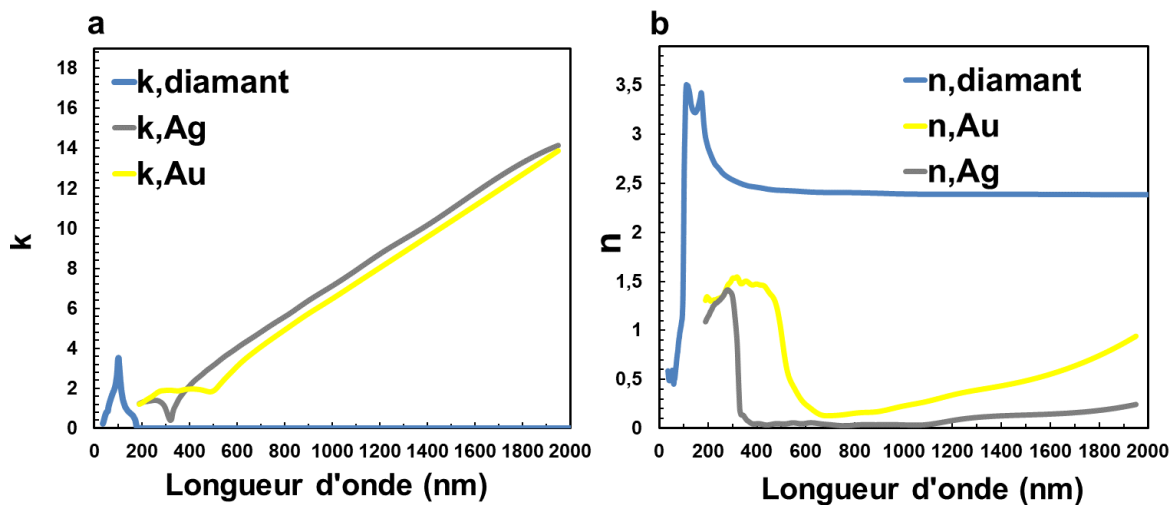


Figure I-2 (a) Parties imaginaires et (b) parties réelles de l'indice de réfraction de l'or, de l'argent et du diamant.

La connaissance des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe permet de calculer la réflectivité R en incidence normale avec la formule de Fresnel :

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2$$

La Figure I-3 ci-dessous représente la réflectivité d'Au, Ag et du diamant en fonction de la longueur d'onde sur la gamme UV-visible-NIR :

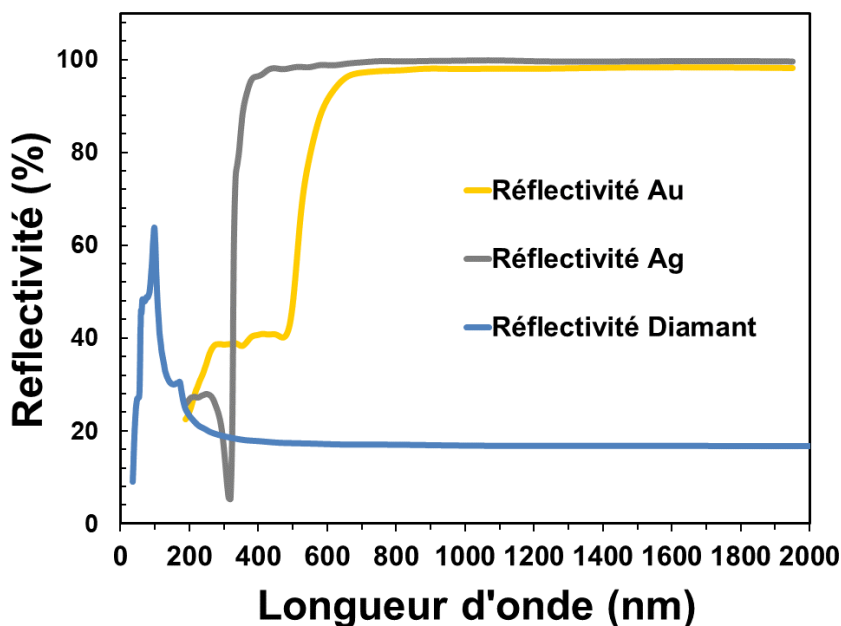


Figure I-3 Réflectivité en incidence normale d'Au, Ag et du diamant en fonction de la longueur d'onde.

La réflectivité du diamant est de l'ordre de 18% dans le visible, ce qui est dû à la valeur élevée de la **partie réelle** de l'indice de réfraction dans le visible. À titre de comparaison, la réflectivité typique d'un verre dans cette gamme est de l'ordre de 4% en incidence normale. L'or et l'argent ont un comportement radicalement différent. La réflectivité d'Au et Ag est excellente dans le visible et le proche infrarouge, supérieure à 99% pour Ag et supérieure à 98% pour Au, et contrairement au diamant, cette valeur élevée de réflectivité est due à la valeur élevée de la **partie imaginaire** de leur indice de réfraction. On peut remarquer l'existence d'une longueur d'onde seuil en-deçà de laquelle la réflectivité chute. Ce seuil est le seuil des transitions interbandes. Les photons avec une énergie suffisante peuvent exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Le seuil est de 517 nm pour Au et 318 nm pour Ag. La connaissance de l'indice optique complexe permet donc de modéliser avec fidélité la réflectivité des métaux dans le visible et le proche infrarouge.

On peut noter que la mesure de la partie réelle de l'indice de réfraction sur une gamme de longueurs d'onde d'intérêt permet de connaître la partie imaginaire de l'indice complexe sur cette gamme de longueur d'onde, et vice versa. Cela est permis par la transformée de Kramers-Konig, une opération mathématique qui prend en argument la partie réelle (respectivement imaginaire) d'une fonction complexe et permet d'en déduire la partie imaginaire (respectivement réelle).

I.1.1.2. Introduction à la fonction diélectrique complexe

Les propriétés optiques des matériaux sont souvent modélisées non pas par l'indice de réfraction complexe mais par la fonction diélectrique complexe, définie par $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = \tilde{n}^2$

On peut passer de l'un à l'autre avec les formules suivantes :

$$\epsilon' = n^2 - k^2$$

$$\epsilon'' = 2nk$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}$$

C'est la fonction diélectrique complexe qui sera utilisée par la suite, parce qu'elle apparaît naturellement dans l'expression de la polarisabilité volumique P d'un nuage d'électrons soumis à un champ électrique E_0 en fonction de la susceptibilité électrique $\chi = \epsilon - 1$:

$$P = \epsilon_0 \chi E_0$$

Avec $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F. m}^{-1}$ la permittivité du vide.

I.1.2. Modèle de Drude-Lorentz

Les propriétés optiques d'un métal quelconque peuvent être décrites de façon semi-empirique par le modèle de Drude-Lorentz. Ce modèle est décrit brièvement ci-après en suivant le livre de S. Maier.¹⁵

I.1.2.1. Modèle de Drude ou modèle des électrons libres

Le modèle de Drude ou modèle des électrons libres décrit un métal comme un ensemble d'ions positifs immobiles et un gaz d'électrons libres soumis à une force de frottement visqueux. L'équation différentielle qui régit le mouvement d'un électron (selon la coordonnée x) soumis à un champ électrique oscillant $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ de pulsation ω est alors :

$$m_e \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} = -e \vec{E}$$

Ici m_e est la masse de l'électron au repos, γ est un facteur d'amortissement phénoménologique, E_0 est l'amplitude du champ électrique incident et e est la charge élémentaire de l'électron.

On peut transformer les dérivées temporelles en produit en passant dans l'espace de Fourier avec :

$$\vec{x}(t) = \vec{X}_0 e^{-i\omega t}$$

Ce qui donne

$$-m_e \omega^2 \vec{x}(t) - i m_e \gamma \omega \vec{x}(t) = -e \vec{E}$$

Soit :

$$\vec{x}(t) = \frac{e \vec{E}}{m_e (\omega^2 + i \gamma \omega)}$$

La polarisation volumique est donnée par $\vec{P} = -ne \vec{x}(t)$ où n est la densité d'électrons par m^3 .

En recombinaut ces deux équations on obtient $\vec{P} = \frac{-ne^2 \vec{E}}{m_e (\omega^2 + i \gamma \omega)}$

On rappelle que le déplacement électrique $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{-ne^2 \vec{E}}{\epsilon_0 m_e (\omega^2 + i \gamma \omega)}\right) \vec{E}$

On obtient alors une expression de la fonction diélectrique en fonction de la pulsation avec pour paramètres la fréquence plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon_0}}$ et l'amortissement phénoménologique γ :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \gamma \omega}$$

On peut remarquer que la limite en fréquence infinie de la fonction diélectrique converge vers 1 dans le modèle des électrons libres. En fait, il existe une polarisation résiduelle ϵ_∞ due aux électrons s du métal qui est rajoutée à la fonction diélectrique :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

Par exemple, pour l'or, $\epsilon_\infty = 3,104$ et pour l'argent $\epsilon_\infty = 2,503$.

I.1.2.2. Modèle de Drude-Lorentz ou modèle des électrons liés élastiquement

Le modèle de Drude-Lorentz est plus réaliste que le modèle de Drude car il prend en compte les transitions interbandes en ajoutant une force de rappel élastique exercée par le noyau sur l'électron. De façon pratique, autant d'oscillateurs que nécessaires sont rajoutés jusqu'à reproduire la fonction diélectrique expérimentale. Chaque oscillateur est pondéré par une « force d'oscillateur » empirique qui traduit le fait que les transitions interbandes ont des intensités différentes. Toutes ces hypothèses sont parfaitement classiques, mais le fait de devoir associer des forces d'oscillateur différentes n'avait pas de justification autre qu'empirique avant l'essor de la mécanique quantique.¹⁶

L'équation différentielle du modèle de Drude-Lorentz pourvu de N oscillateurs de i -ème fréquence naturelle $\omega_{0,i}$ et de i -ème force d'oscillateur A_i est l'équation du modèle de Drude à laquelle on rajoute N forces de rappel élastique :

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dx}{dt} + \sum_{i=1}^N \omega_{0,i}^2 x = -eE_0 e^{-i\omega t}$$

En adoptant la même résolution qu'avec le modèle de Drude, on a :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \sum_{i=1}^N \frac{A_i \omega_p^2}{\omega_{0,i}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Cette expression de la fonction diélectrique permet de rendre compte du phénomène de dispersion optique. Soit un matériau fictif avec une seule résonance, dont le facteur d'amortissement est négligeable sur la gamme de fréquence étudiée. La fonction diélectrique a alors la forme suivante :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{A\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \text{ soit } n(\omega)^2 = 1 - \frac{A\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Après un développement limité au premier ordre :

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{2} \frac{A\lambda^2\omega_p^2}{\lambda^2\omega_0^2 - (2\pi c)^2} \text{ soit } n(\lambda) = 1 + \frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2 - B_1}$$

Cette expression de l'indice optique en fonction de la longueur d'onde n'est autre que l'équation de Sellmeier,¹⁷ qui permet d'expliquer le phénomène de dispersion optique dans les gammes de longueur d'onde éloignées des transitions électroniques. Une relation empirique de forme similaire avait été établie en 1836 par Cauchy. On peut voir qu'exprimer la loi de Sellmeier, plus générale, ne demande que d'appliquer le modèle relativement simple de Drude-Lorentz.

Les paramètres d'amortissement, de fréquence naturelle, de force d'oscillateur et les pulsations plasma sont disponibles dans la littérature.¹⁸ Muni de ces paramètres, on peut tester le modèle de Drude-Lorentz en comparant les fonctions diélectriques expérimentales et calculées.

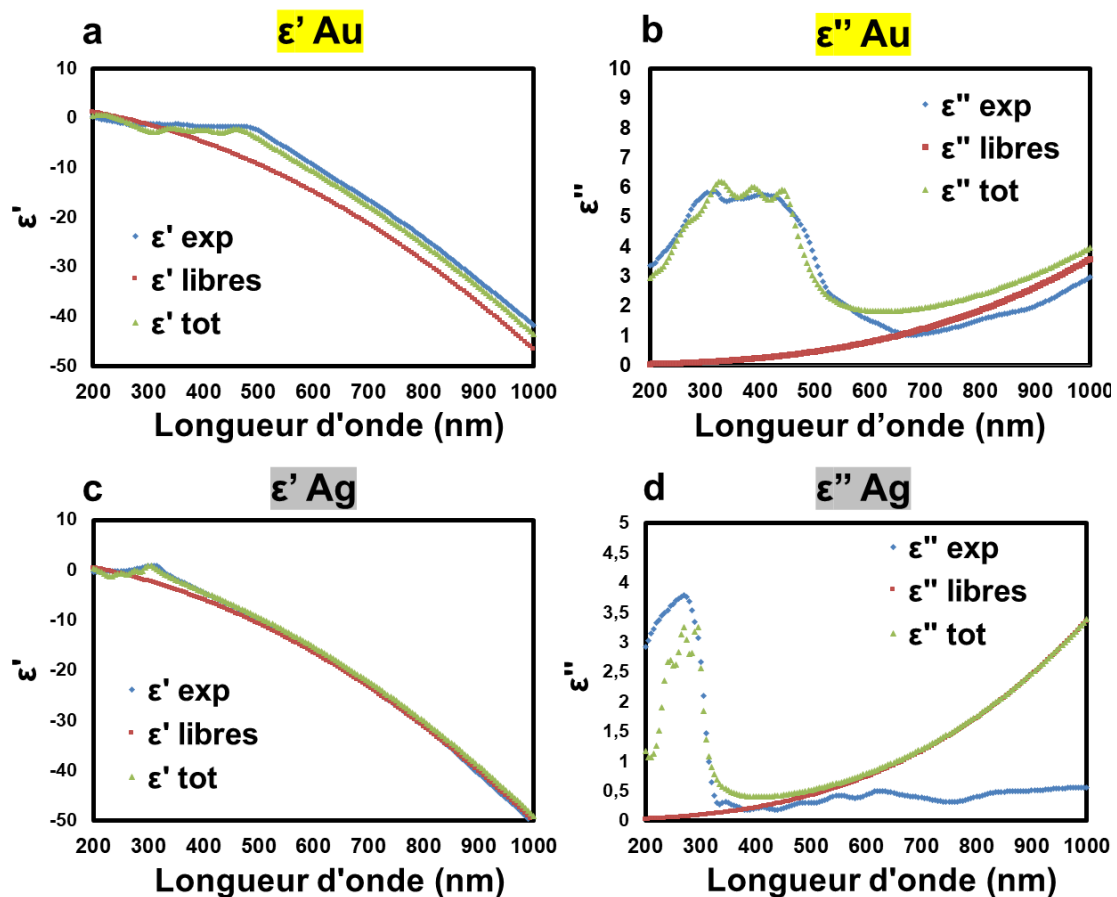


Figure I-4 (a) Partie réelle et (b) Partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or en fonction de la longueur d'onde. (c) Partie réelle et (d) Partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent en fonction de la longueur d'onde. Bleu : fonction diélectrique expérimentale mesurée par Johnson et Christie issue de la référence 13. Rouge : fonction diélectrique calculée avec le modèle de Drude. Vert : fonction diélectrique calculée avec le modèle de Drude-Lorentz.

Comme on peut le voir sur la Figure I-4, le modèle de Drude-Lorentz permet de reproduire de façon très fidèle les fonctions diélectriques expérimentales de l'or et de l'argent. Toutefois, cette approche

nécessite des paramètres empiriques tels que l'amortissement, les pulsations de chaque transition électronique et leur force d'oscillateur qui sont mesurées sur des fonctions diélectriques expérimentales.

La connaissance des fonctions diélectriques des métaux permet de simuler le phénomène de plasmon de surface localisé et d'expliquer les couleurs des métaux en solution colloïdale.

I.2. Propriétés optiques des métaux à l'échelle nanoscopique

La coupe de Lycurgue (coupe datant de la Grèce Antique visible au British Museum) illustre bien le changement des propriétés optiques d'un alliage Au/Ag lors du passage à l'échelle nanométrique. Comme le montre la Figure I-5 ci-dessous, cette coupe a une couleur rouge en transmission et verte en réflexion : aucune de ces deux couleurs n'est caractéristique de l'or, de l'argent, ou de leurs alliages. Des analyses ont montré que ces couleurs étaient bien dues à la présence de nanoparticules faites d'un alliage or/argent dans la coupe.¹⁹ Les sections efficaces d'absorption et de diffusion ont pu être calculées, et l'absorption montre bien un maximum dans le vert (d'où la couleur rouge en transmission), alors que la diffusion montre un maximum légèrement décalé dans le vert, d'où la couleur verte en réflexion.

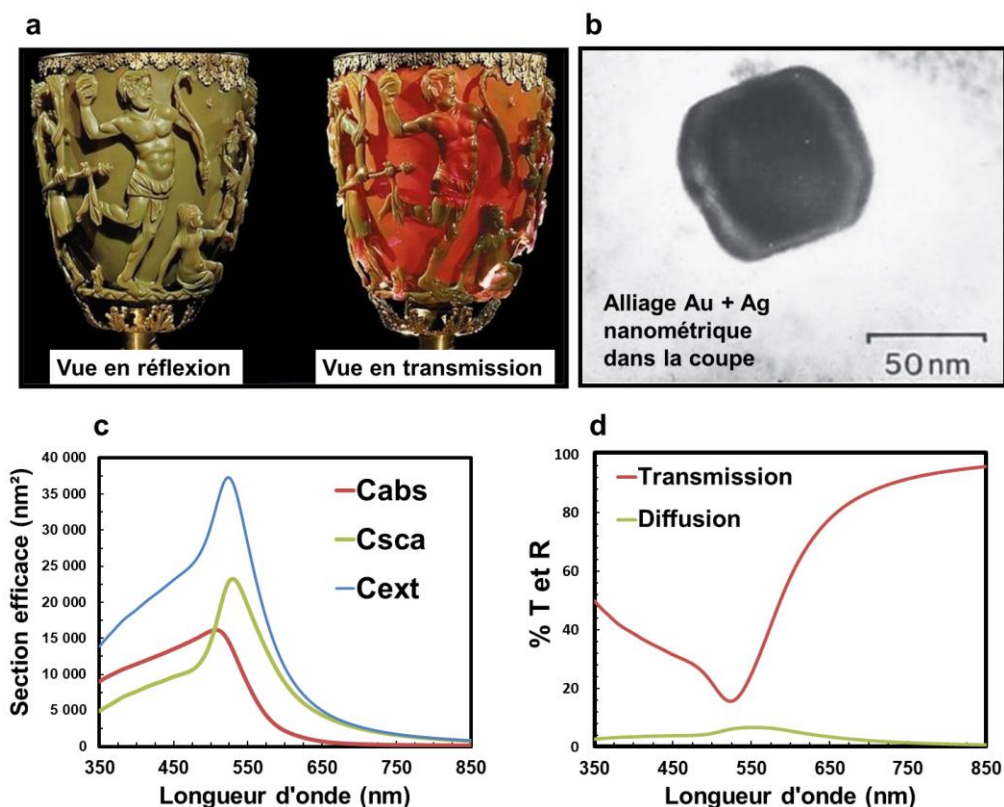


Figure I-5 (a) Photographies de la coupe de Lycurgue vue en réflexion et en transmission. (b) Image TEM d'une nanoparticule provenant de la coupe. (c) Simulation des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction d'une nanoparticule de 80 nm de diamètre composée d'un alliage Au/Ag 50/50. (d) Pourcentages de transmission et de diffusion calculés pour une telle nanoparticule. Ces calculs ont été effectués avec le calculateur d'Olivier Pluchéry <https://bichromatics.com/calculator/>.

Nous allons maintenant établir les équations permettant de rationaliser l'observation de ces fortes bandes d'absorption dans le visible qui sont caractéristiques des nanoparticules d'or ou d'argent en solution colloïdale.

I.2.1. Cas général de la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère : diffusion de Mie

Le problème de la diffusion de la lumière par une particule sphérique peut être traité de **façon exacte** dans le cadre de la théorie de Mie, quelle que soit la taille de la nanoparticule considérée. Le traitement mathématique complet de la diffusion de la lumière par une sphère dépasse largement le cadre de cette thèse et est disponible dans le livre de Bohren et Huffman.²⁰ Ces quelques pages montrent comment exprimer les sections efficaces d'absorption et de diffusion d'une nanosphère de diamètre faible devant la longueur d'onde incidente (approximation de Rayleigh). Le problème est le suivant : une sphère homogène de rayon a , d'indice de réfraction complexe N_1 immergée dans un milieu d'indice optique N constant, avec un champ électrique incident de pulsation ω et de longueur d'onde dans le vide λ :

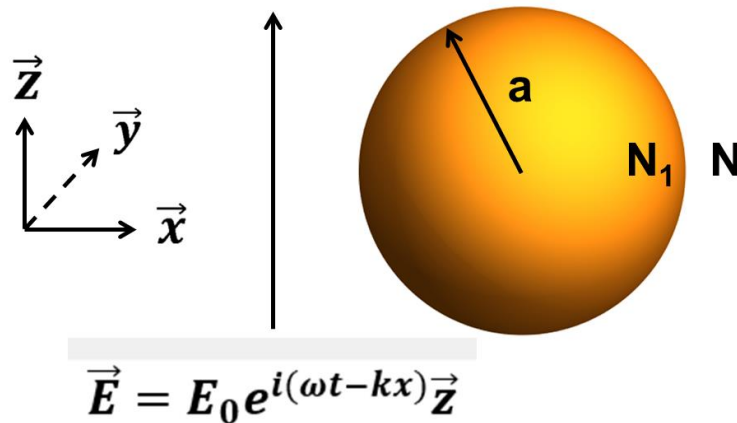


Figure I-6 Schéma de principe du problème de la diffusion d'une onde électromagnétique de pulsation ω par une sphère d'indice de réfraction N_1 , de rayon a , et immergée dans un milieu d'indice de réfraction N .

On définit alors l'indice de réfraction relatif $m = \frac{N_1}{N}$, le nombre d'onde $k = \frac{2\pi N}{\lambda}$ et le paramètre de taille $x = \frac{2\pi Na}{\lambda}$. Le modèle de Mie est valable quelle que soit la valeur de x . Les sections efficaces de diffusion C_{diff} et d'extinction C_{ext} sont données par le développement multipolaire suivant :

$$C_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (I.1)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (I.2)$$

Avec $C_{ext} = C_{diff} + C_{abs}$ où C_{abs} est la section efficace d'absorption.

Les coefficients a_n et b_n sont donnés par :

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - \Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\Psi_n'(mx)} \quad (I.3)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - m\Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\Psi_n'(mx)} \quad (I.4)$$

Où les fonctions Ψ et ξ sont les fonctions de Riccati-Bessel. On peut remarquer que ces coefficients s'annulent pour un indice de réfraction relatif $m = 1$, ce qui est normal car la diffusion vient de l'existence d'une hétérogénéité d'indice de réfraction.

Ces équations permettent de traiter n'importe quel problème de diffusion, quel que soit le paramètre de taille x . Toutefois, la complexité des expressions de a_n et b_n fait que le calcul des sections efficaces doit nécessairement passer par une résolution numérique. Il existe cependant une façon de simplifier grandement ces équations quand les particules sont de petites dimensions devant la longueur d'onde incidente : il s'agit du cas de la diffusion Rayleigh.

I.2.2. Diffusion de la lumière par des nanoparticules de diamètre faible par rapport à la longueur d'onde

La figure ci-dessous représente une particule de diamètre 20 nm vérifiant l'approximation de Rayleigh, soit $x \ll 1$ et $|mx| \ll 1$.

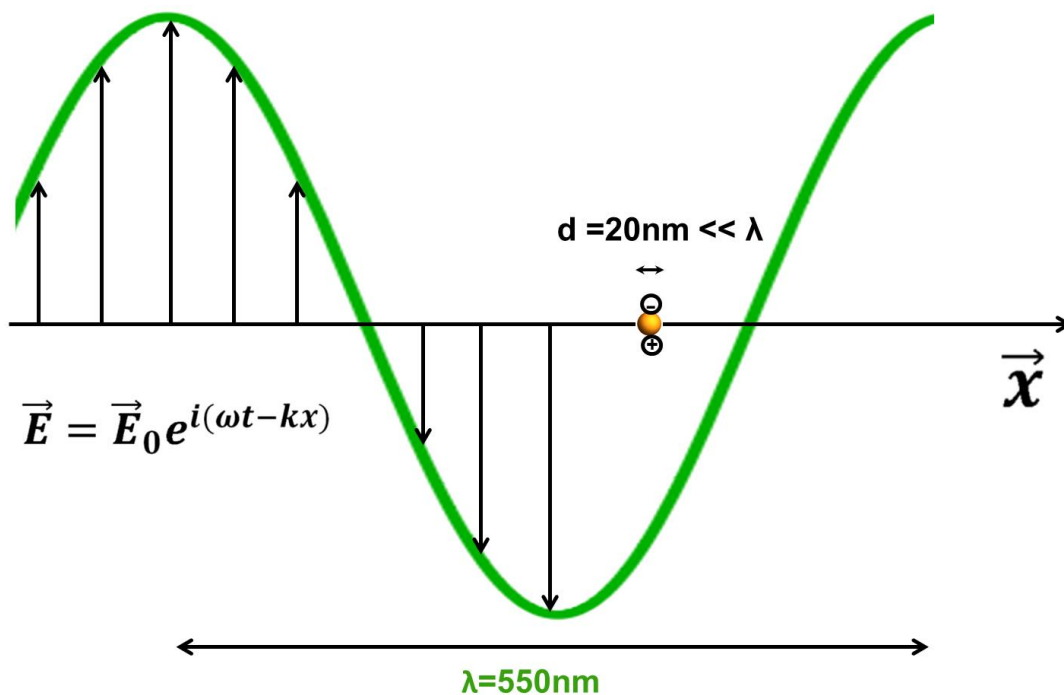


Figure I-7 Schéma à l'échelle représentant une nanoparticule de 20 nm comparée à une onde électromagnétique d'une longueur d'onde de 550 nm.

Les deux pages qui suivent s'intéressent à l'obtention de sections efficaces de diffusion et d'extinction à partir de la théorie de Mie en passant par l'approximation de Rayleigh, avec un développement issu de (mais plus progressif que) Bohren et Huffman. Mathématiquement, cette approximation permet d'effectuer un développement limité des fonctions de Riccati-Bessel et d'obtenir l'expression suivante pour les coefficients a_n et b_n des équations I.3 et I.4 aux deux premiers ordres :

$$a_1 = -\frac{i2x^3 m^2 - 1}{3 m^2 + 2} - \frac{i2x^5 (m^2 - 2)(m^2 - 1)}{5 (m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6 (m^2 - 1)^2}{9 (m^2 + 2)} + \mathcal{O}(x^7)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2 - 1) + \mathcal{O}(x^7)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5 m^2 - 1}{15 2m^2 + 3} + \mathcal{O}(x^7)$$

$$b_2 = \mathcal{O}(x^7)$$

En arrêtant le développement aux termes d'ordre inférieur à 6 et en réinjectant le premier terme de a_1 dans l'équation I.1, on a :

$$C_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} 3|a_1|^2 = \frac{6\pi}{k^2} \frac{4x^6}{9} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 = \frac{8}{3} k^4 \pi a^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

De même, on obtient d'une façon plus laborieuse l'expression de la section efficace d'extinction en se rappelant que $\forall z \in \mathbb{C}$, $\Re(iz) = -\Im(z)$ en réinjectant a_1 , b_1 et a_2 et b_2 dans l'équation I.2 :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} 3\Re(a_1 + b_1) + \frac{2\pi}{k^2} 5\Re(a_2 + b_2)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \left(2x^3 \Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} + \frac{6x^5}{5} \Im \left\{ \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} \right\} + \frac{4x^6}{3} \Re \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} \right. \\ \left. + \frac{x^5}{15} \Im \{(m^2 - 1)\} + \frac{x^5}{3} \Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3} \right\} \right)$$

En factorisant par $2x^3 \Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}$ on obtient :

$$C_{ext} = \frac{4\pi x^3}{k^2} \Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left(1 + \frac{3x^2 (m^2 - 2)}{5 (m^2 + 2)} + \frac{x^2}{30} (m^2 + 2) + \frac{x^2 (m^2 + 2)}{6 (2m^2 + 3)} \right) \right\} \\ + \frac{2\pi}{k^2} \frac{4x^6}{3} \Re \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\}$$

Après regroupement des termes en x^2 on obtient :

$$C_{ext} = \frac{4\pi x^3}{k^2} \Im \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \left(1 + \frac{x^2 (m^2-1)(m^4+27m^2+38)}{15 (m^2+2)(2m^2+3)} \right) \right\} + \frac{8}{3} k^4 \pi a^6 \Re \left\{ \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \right\}$$

Cette expression peut être grandement simplifiée pour aboutir à une expression de C_{abs} .

Tout d'abord, pour $|mx| \ll 1$, le terme $1 + \frac{x^2 (m^2-1)(m^4+27m^2+38)}{15 (m^2+2)(2m^2+3)} \approx 1$

Ensuite, on utilise $C_{abs} = C_{ext} - C_{diff}$:

$$C_{abs} = \frac{4\pi x^3}{k^2} \Im \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \right\} + \frac{8}{3} k^4 \pi a^6 \Re \left\{ \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \right\} - \frac{8}{3} k^4 \pi a^6 \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2$$

En se rappelant que $\forall z \in \mathbb{C}, \Re(z^2) - |z|^2 = -2\Im(z)^2$

On obtient alors :

$$C_{abs} = \frac{4\pi x^3}{k^2} \Im \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \right\} - \frac{16}{3} x^4 \pi a^2 \Im \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \right\}^2$$

Enfin, en supposant que x est suffisamment petit pour négliger le deuxième terme, on peut obtenir les expressions finales ci-dessous :

$$C_{abs} = \frac{4\pi x^3}{k^2} \Im \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \right\} = 4\pi a^3 k \Im \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \right\} \quad (I.5)$$

$$C_{diff} = \frac{8}{3} k^4 \pi a^6 \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 \quad (I.6)$$

Ces formules sont les mêmes que les sections efficaces trouvées dans le cadre de l'approche électrostatique, aussi développée par Bohren et Huffman :²⁰

$$C_{abs} = k \Im(\alpha)$$

$$C_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2$$

Où α est la polarisabilité, obtenue en utilisant l'équation de Clausius-Mossoti qui relie la polarisabilité à la fonction diélectrique du métal ϵ et celle du milieu environnant ϵ_m pour une sphère de rayon a :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}$$

On peut remarquer que la section efficace d'absorption augmente avec le volume de la particule et la section efficace de diffusion augmente avec le volume au carré de la particule. Ainsi, pour les petites particules, l'absorption domine le spectre d'extinction. Pour les grosses particules, la diffusion domine.

La section efficace d'absorption atteint un maximum quand le terme au dénominateur atteint un minimum :

$$m^2 + 2 = 0$$

Ce qui est équivalent à :

$$\epsilon + 2\epsilon_m = 2$$

Cette condition est la condition de Frölich d'existence du plasmon de surface localisé dipolaire (LSPR).

On peut réécrire cette condition de la façon suivante :

$$\epsilon' + i\epsilon'' + 2\epsilon_m = 0$$

On peut remarquer que si $\epsilon' \gg \epsilon''$ (ce qui est le cas pour Ag et Au), la condition de Frölich devient :

$$\epsilon' = -2\epsilon_m \quad (I.7)$$

En utilisant le modèle de Drude en négligeant l'amortissement, on obtient l'expression de la pulsation de la LSPR ω_{LSPR} en fonction de la pulsation plasma ω_p du métal :

$$\epsilon'(\omega_{LSPR}) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega_{LSPR}^2} = -2\epsilon_m$$

Finalement, on a :

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty + 2\epsilon_m}} \text{ ou encore } \lambda_{LSPR} = \lambda_p \sqrt{\epsilon_\infty + 2\epsilon_m}$$

Cela explique les couleurs de l'or et de l'argent à l'état de nanoparticules : la taille finie des nanoparticules crée un maximum d'absorption à la condition de Frölich dû à l'excitation d'un plasmon de surface localisé (LSPR) dans le visible. La LSPR existe dans les nanoparticules métalliques (il s'agit alors d'une oscillation collective transverse des électrons de conduction). La LSPR est différente de la résonance plasma du métal (de pulsation ω_p souvent localisée dans l'ultra-violet lointain), qui elle est longitudinale et existe dans le métal à l'état massif. Il existe aussi des plasmons de surface qui se propagent à l'interface entre une surface métallique et un diélectrique. Il existe enfin des modes plasmons de cavité localisés entre deux nanoparticules métalliques.

On peut noter que la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or et de l'argent étant une fonction décroissante de la longueur d'onde, plus la constante diélectrique du milieu environnant ϵ_m augmente, plus la longueur d'onde de la LSPR est décalée vers le rouge d'après l'équation I.7.

En connaissant la fonction diélectrique d'un matériau, le calcul de ses sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction par les équations établies ci-avant est immédiat numériquement. C'est ce qui a été fait pour des nanoparticules d'or sphériques en utilisant la fonction diélectrique de Johnson et Christie, pour des rayons de 5 à 20 nm. Le calcul donne une extinction maximum à 525 nm, en accord avec l'absorption dans le vert mesurée expérimentalement pour des AuNPs de cette taille et avec la couleur rouge qu'elles donnent à la solution colloïdale.

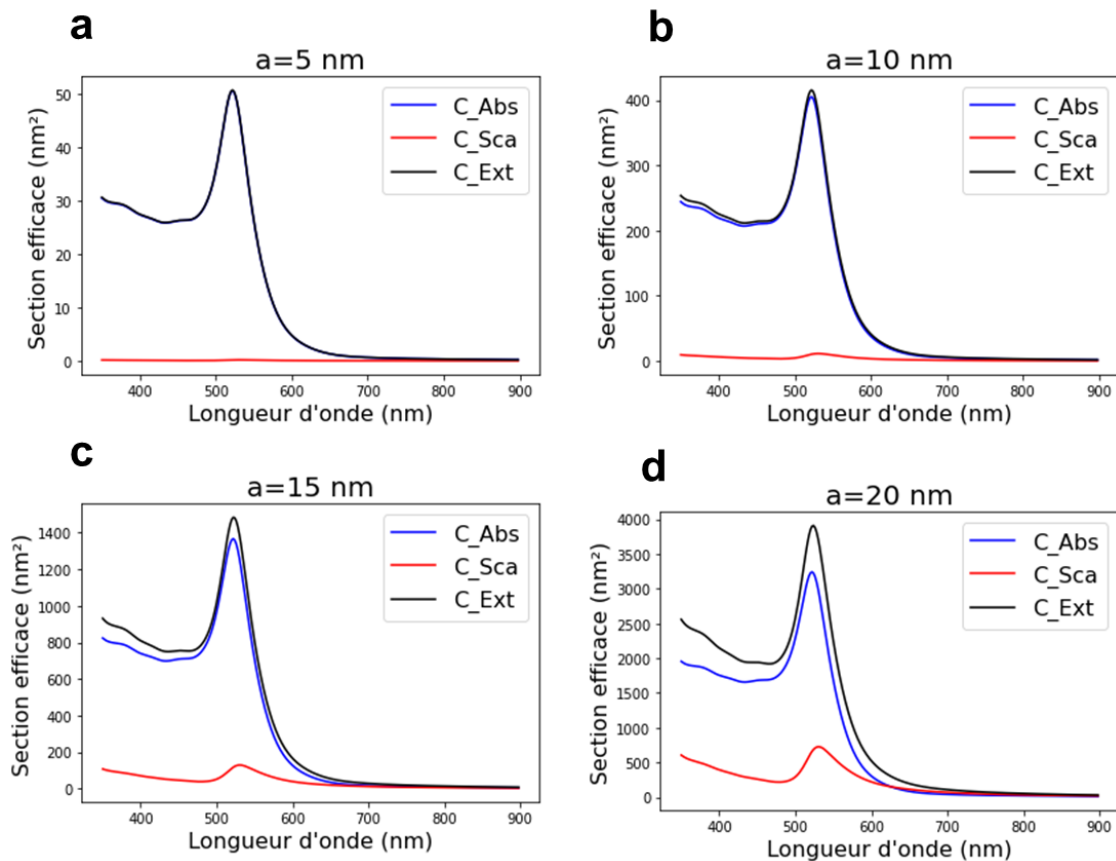


Figure I-8 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées avec les équations I.5 et I.6 pour des nanoparticules d'or de rayon $a=5$ nm (a), $a=10$ nm (b), $a=15$ nm (c) et $a=20$ nm (d).

On peut noter l'augmentation douce de la section efficace de diffusion au fur et à mesure que la taille augmente. Aussi, la section efficace d'extinction augmente grandement avec le volume des nanoparticules : dans un mélange de petites et de grandes nanoparticules, les plus petites peuvent tout simplement être invisibles par rapport aux grandes en raison de leur section efficace d'extinction trop faible. Les formules utilisées pour générer ces données ne sont plus valables au-delà d'un rayon d'environ 20 nm : il faut alors résoudre les équations de Mie numériquement.

I.2.3. Diffusion par des particules de taille quelconque : retour sur la diffusion de Mie

La Figure I-9 ci-dessous représente une nanoparticule de diamètre 220 nm, soit trop grande pour être dans le cadre de l'approximation de Rayleigh. On peut voir que toutes les parties de cette particule ne sont pas soumises au même champ électrique : il faut prendre en compte les effets de retard.

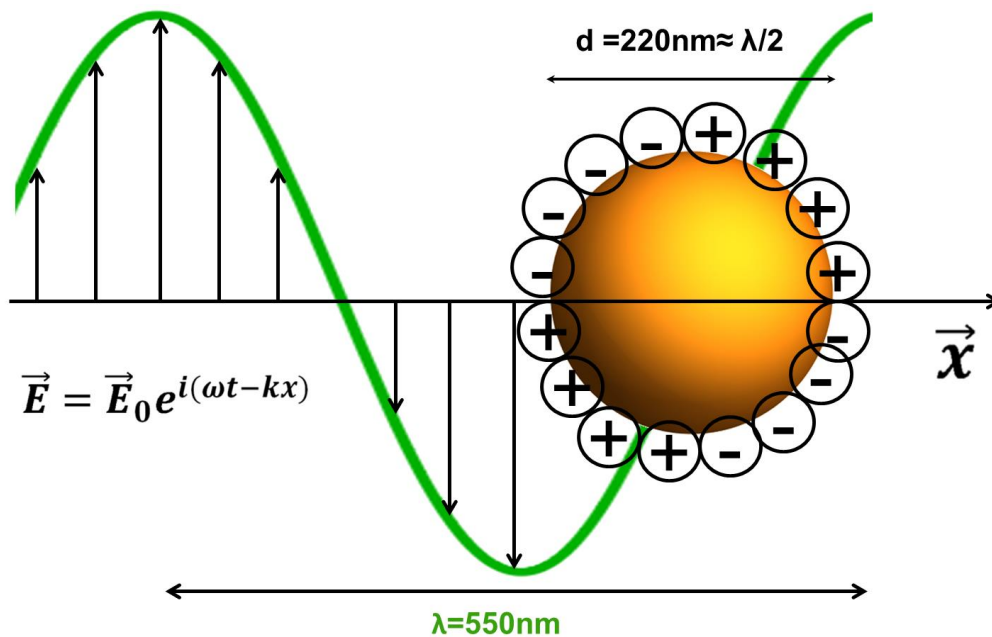


Figure I-9 Schéma à l'échelle représentant une nanoparticule de 220 nm comparée une onde électromagnétique d'une longueur d'onde de 550 nm.

Ici, on ne saurait calculer les sections efficaces d'extinction et de diffusion de cette nanoparticule sans prendre en compte, *a minima*, le mode dipolaire et le mode quadrupolaire. Au vu de l'expression très lourde des coefficients a_n et b_n , une résolution numérique s'impose. La résolution numérique peut être effectuée par la méthode de Draine et Flatau,²¹ la Discrete Dipole Approximation (DDA). C'est l'approche qui a été utilisée dans cette thèse aux Chapitres III, IV et V pour calculer les sections efficaces de diffusion et d'absorption des NPs étudiées.

I.2.3.1. Bande LSPR de nanoparticules d'or de taille quelconque

Comme mentionné précédemment, une NP dont les dimensions sortent du cadre de l'approximation dipolaire peut avoir des LSPR d'ordre plus élevé et voit sa section efficace de diffusion prendre le pas sur l'absorption. Une équipe a synthétisé des AuNPs sphériques de différentes tailles et simulé leurs spectres d'absorption, comme le montre la Figure I-10 ci-après :²²

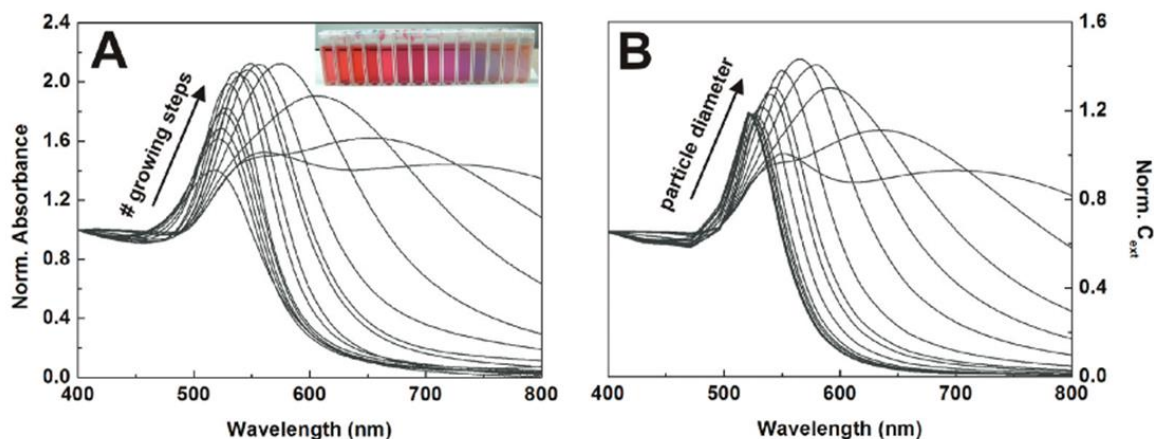


Figure I-10 (a) Spectres d'absorption d'AuNPs de taille croissante (17 nm pour les plus petites, 180 nm pour les plus grandes). (b) Spectres d'absorption simulés des AuNPs dont les spectres apparaissent sur le panneau (a).

On peut voir que les premiers spectres d'absorption de la Figure I-10(a), qui correspondent à des diamètres inférieurs à 50 nm, la position de la LSPR reste autour de 525 nm et seule son intensité augmente avec la taille des AuNPs, ce qui est rappelle les résultats numériques présentés sur la Figure I-8. Pour les plus grosses particules, on observe que :

- la position de la bande plasmon est décalée vers les grandes longueurs d'onde quand la taille augmente.
- la bande plasmon est de plus en plus large et des ordres plus élevés de diffusion apparaissent quand la taille augmente.

Ces observations sont valables quelles que soient les nanoparticules considérées, à condition d'être en dehors de l'approximation dipolaire. On peut aussi mentionner que, pour une taille donnée, plus un objet a des aspérités pointues, plus la longueur d'onde de la LSPR est décalée vers le rouge.²³

I.2.3.2. Bande LSPR de nanoparticules d'argent de taille quelconque

Le cas de l'argent est légèrement plus complexe que celui de l'or. En dehors de l'approximation dipolaire (nanoparticules de diamètre supérieur à 50 nm), il est clair que les bandes LSPR s'élargissent et sont décalées vers le rouge quand la taille augmente. Selon certains auteurs, l'évolution de la bande LSPR est monotone et croissante quel que soit le diamètre.²⁴ Selon d'autres auteurs,²⁵ pour de petits diamètres (entre 2 et 15 nm), la bande LSPR est décalée vers le bleu quand la taille augmente entre 0 et 15 nm, passe par un minimum pour un diamètre de 15 nm puis est décalée vers le rouge quand la taille augmente. Ces simulations sont tracées sur la Figure I-11 ci-dessous :

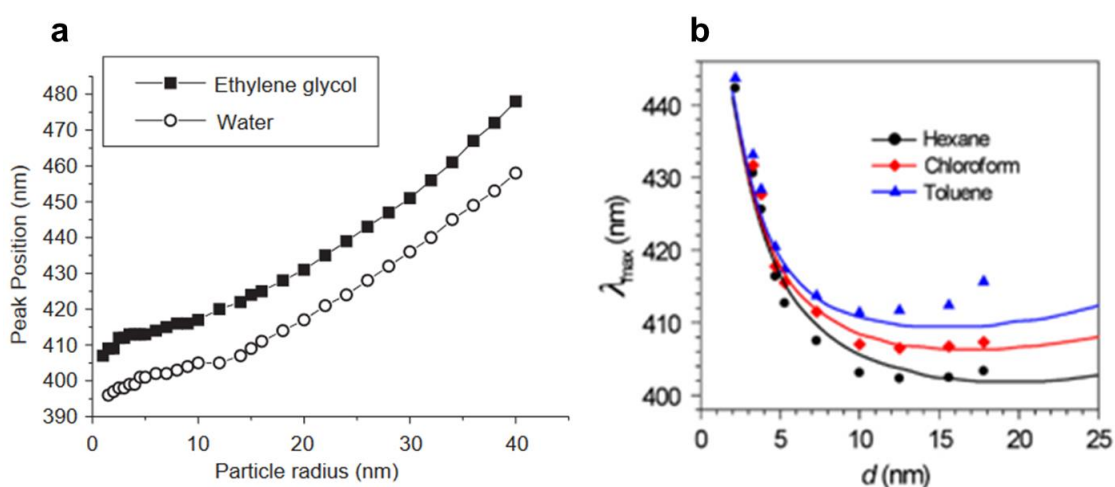


Figure I-11 (a) Évolution de la longueur d'onde du maximum de la bande LSPR de nanosphères d'Ag dans l'eau et l'éthylène glycol en fonction du rayon de la nanosphère (tirée de la référence 24). (b) Évolution de la longueur d'onde du maximum de la bande LSPR de nanosphères d'Ag dans différents solvants (tirée de la référence 25) Lignes continues : simulations. Points : données expérimentales.

Ces résultats sont en apparence contradictoires. L'effet de décalage vers le bleu quand le diamètre des AgNPs augmente (Figure I-11(b)) semble contre intuitif, mais les simulations sont étayées de données expérimentales et l'accord entre les deux est bon. L'explication des auteurs pour ce décalage vers le bleu quand le diamètre des AgNPs augmente est la suivante : la fonction diélectrique d'une couche très fine à l'interface entre le cœur de la NP et les ligands organiques est différente de la fonction diélectrique de l'argent massif. La prise en compte d'une fonction diélectrique modifiée a permis aux auteurs d'obtenir un excellent accord entre la théorie et l'expérience. L'origine physique de la modification de la fonction diélectrique à l'interface métal/ligand peut être attribuée, selon les auteurs, à plusieurs origines :

- la présence d'une couche d'oxyde d'argent à la surface,
- l'interaction entre les atomes d'argent de surface et les ligands,

- au phénomène de *spill-out*, effet d'amplitude inversement proportionnelle au rayon de la NP où les électrons de conduction s'aventurent hors du réseau ionique de la NP, ce qui a pour conséquence de diminuer la densité d'électrons dans la nanoparticule et d'induire un décalage vers le rouge de la LSPR.

Ce comportement inhabituel d'AgNPs montre que la seule connaissance de la fonction diélectrique du métal massif ne suffit pas à décrire la LSPR d'une NP plasmonique. En effet, la LSPR dépend de son entourage chimique, de la taille et de la forme des NPs et surtout, subit des effets d'amortissements auxquels nous allons maintenant nous intéresser.

I.2.4. Facteurs d'amortissement de la bande LSPR

Comme on peut le voir au paragraphe I.2.2, remplir la condition de Frölich devrait donner lieu à une section efficace d'absorption infinie. En réalité, plusieurs facteurs contribuent à l'amortissement des bandes LSPR et donc à leur élargissement. Typiquement, la durée de vie d'une LSPR est très courte, de l'ordre de 2 à 50 fs.²⁶ Nombreux sont les événements pouvant mener à la décohérence de la LSPR : collision électron/phonon, électron/électron, électron/défaut... Ces événements non-radiatifs peuvent être regroupés dans un facteur d'amortissement γ_0 qui contient toutes les sources intrinsèques de désexcitation selon la règle de Mattiessen :²⁷

$$\gamma_0 = \gamma_{\text{électron/électron}} + \gamma_{\text{électron/phonon}} + \gamma_{\text{électron/défaut}}$$

On peut voir que la présence de défauts cristallins ou ponctuels mène à un élargissement de la bande LSPR. Deux autres canaux de désexcitation existent : l'amortissement **non-radiatif de surface** (l'énergie est libérée sous forme de chaleur libérée à l'environnement lors de la collision entre un électron et la surface de la nanoparticule) ou par amortissement **radiatif** (l'énergie est libérée par émission d'un photon).

I.2.4.1. Amortissement non radiatif de surface de la bande LSPR dû à la taille finie des nanoparticules

Les dimensions finies des nanoparticules ont pour conséquence d'ajouter un terme supplémentaire d'amortissement du plasmon par rapport au métal massif : le terme de collision avec la surface. Ce terme est non négligeable lorsque les dimensions de la nanoparticule sont inférieures au libre parcours moyen des électrons l_e , dont la valeur vaut typiquement 10 nm dans le visible pour l'argent et l'or.

On peut prendre en compte ce terme d'amortissement en redéfinissant le terme d'amortissement phénoménologique utilisé dans le modèle de Drude-Lorentz :

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_f}{L_{eff}}$$

Où γ_0 est l'amortissement du métal massif, v_f est la vitesse de Fermi des électrons, A est un facteur proche de l'unité et L_{eff} est la distance moyenne effective. Un article de Coronado et Schatz utilise une approche géométrique pour trouver la valeur de L_{eff} la plus adaptée à une NP de forme donnée.²⁸ Cette approche permet de recalculer la fonction diélectrique du métal d'intérêt avec ce nouveau facteur d'amortissement de la façon suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{expérimentale} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + A \frac{v_f}{L_{eff}})}$$

Cette fonction diélectrique corrigée peut ensuite être utilisée pour simuler le spectre d'absorption de petites nanoparticules. Une conséquence directe de l'utilisation d'une telle fonction diélectrique corrigée est un léger élargissement des bandes LSPR. Cette correction s'avère essentielle pour simuler correctement les spectres d'absorption de NPs de petites tailles.²⁹ Cet effet a été pris en compte au Chapitre III pour simuler les spectres d'absorption de nanocubes d'argent. Cet effet est aussi discuté dans le Chapitre IV dans le cadre de l'étude de la largeur à mi-hauteur de LSPR de nanobâtonnets d'or.

I.2.4.2. Amortissement radiatif de la bande LSPR

La bande LSPR de nanoparticules aux dimensions élevées devant le libre parcours moyen des électrons subit un autre facteur d'amortissement : il s'agit de l'amortissement radiatif. La décohérence de la bande LSPR donne lieu à l'émission d'un photon. Ce phénomène d'amortissement est proportionnel au volume au carré des nanoparticules et mène à une forte augmentation de la largeur des bandes LSPR des nanoparticules plasmoniques de dimensions élevées (typiquement plus de 50 nm). Il existe un domaine de taille de particules où la dépendance en volume de l'amortissement (caractéristique de l'amortissement radiatif) peut être inséré dans l'expression de γ de la façon suivante :

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_f}{L_{eff}} + \hbar\kappa \frac{V}{2}$$

Où κ est une constante qui décrit la force de l'amortissement radiatif et V le volume de la particule. Il s'agit de l'approche d'Hartland,³⁰ valable pour des particules de diamètre inférieur à 100 nm. Cette approche sera utilisée au Chapitre IV. Pour des particules plus grosses, l'amortissement et les modes d'ordre plus élevé se doivent d'être calculés par la théorie de Mie ou une méthode numérique telle que l'approximation des dipôles discrets (DDA).

I.3. Conclusions du Chapitre I

La bande LSPR est un outil précieux de caractérisation de nanoparticules plasmoniques. La connaissance des facteurs qui influencent la LSPR d'un système donné permettent d'obtenir des informations structurales sur la nanoparticule étudiée. En plus des facteurs d'amortissement homogène de la LSPR mentionnés ci-avant, la largeur à mi-hauteur de la bande LSPR telle que déterminée par une mesure d'ensemble est aussi sujette à un élargissement de nature inhomogène. La largeur de la bande LSPR peut, dans certains cas, être corrélée à la distribution de taille et de forme des nanoparticules en solution, ce qui fait de la LSPR une première caractérisation importante d'une population de nanoparticules. Le Chapitre IV traite notamment du cas de la largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon longitudinale de populations de nanobâtonnets d'or de tailles moyennes différentes.

Chapitre II

II. Propriétés vibrationnelles des métaux : du métal massif au nanocristal

II.1. Vibrations des solides cristallins massifs

La première section de ce Chapitre offre un bref aperçu de la question des vibrations des solides, qui est traitée de façon complète dans le livre de Charles Kittel³¹ ou celui de Neil W. Ashcroft et N. David Mermin.³² Soit un solide cristallin comportant deux atomes différents dans sa maille primitive, l'un de masse atomique M_1 et l'autre de masse atomique M_2 . Les modes de vibration quantifiés (ou phonons) du réseau cristallin existent sous la forme de :

- phonon optique transverse ou longitudinal
- phonon acoustique transverse ou longitudinal

Le terme « acoustique » vient du fait que les atomes voisins oscillent en phase, comme une onde sonore. Le terme « optique » vient du fait que les modes optiques transverse ont une très forte résonance en absorption infrarouge dans les cristaux polaires.¹⁶ Leur vitesse de groupe est presque nulle en centre de zone et on peut décrire un phonon optique par les oscillations atomiques conscrites à une seule maille. Enfin, un cristal avec N atomes dans sa maille primitive aura 3 modes acoustiques (un longitudinal et deux transverse) et $3N-3$ modes optiques. La Figure II-1 ci-dessous illustre la relation de dispersion d'un cristal contenant deux atomes de masses M_1 et M_2 dans sa maille primitive.

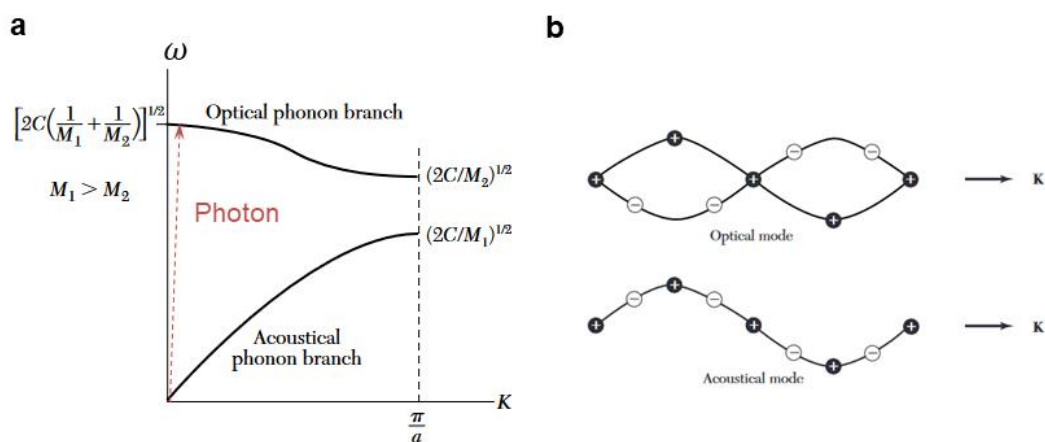


Figure II-1 (a) Relation de dispersion (énergie en fonction du vecteur d'onde) d'un cristal quelconque montrant une branche acoustique et une branche optique, ainsi que la relation de dispersion d'un photon visible en pointillés rouges. (b) Représentation schématique d'un mode optique transverse et d'un mode acoustique transverse se propageant dans la direction du vecteur d'onde K .

Les phonons optiques transverses des cristaux polaires sont actifs en spectroscopie d'absorption infrarouge.¹⁶ Les autres phonons peuvent être détectés par diffusion inélastique de la lumière. Les phonons optiques peuvent être détectés par diffusion Raman, et les phonons acoustiques par diffusion Brillouin.

II.1.1. Diffusion Raman

Cette spectroscopie repose sur la diffusion inélastique de la lumière par les variations de polarisabilité induites par les modes de vibration dans le milieu. La source utilisée est typiquement un laser émettant dans le visible. On peut voir qu'un photon visible ne se couple qu'aux phonons de centre de zone. En effet, le module du vecteur d'onde \vec{k} d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$ est égal à :

$$\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{500 \cdot 10^{-9}} \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Le vecteur d'onde K d'un cristal de paramètre de maille de $a = 0,1 \text{ nm}$ est égal à :

$$K = \frac{2\pi}{0,1 \cdot 10^{-9}} \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

Le vecteur d'onde d'un photon visible ne permet donc que de sonder les phonons optiques de centre de zone de Brillouin comme on peut le voir sur la Figure II-1.

On peut traiter de façon classique l'origine de l'effet Raman en considérant un champ électrique oscillant de pulsation ω décrit par :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$$

La polarisation du milieu s'écrit alors :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Avec α la polarisabilité du milieu. Un mode de vibration du cristal de fréquence Ω va entraîner des fluctuations de la polarisabilité et on peut développer α selon les coordonnées d'un mode normal Q :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \cos(\Omega t)$$

Où α_0 est la polarisabilité statique du milieu. On peut réécrire la polarisation du milieu :

$$\vec{P} = \left(\alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \cos(\Omega t) \right) \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \alpha_0 + \vec{E}_0 \cos(\omega t) \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \cos(\Omega t)$$

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \alpha_0 + \frac{\vec{E}_0 \partial \alpha}{2 \partial Q} (\cos(t(\omega - \Omega)) + \cos(t(\omega + \Omega)))$$

Le premier terme de cette expression correspond à la diffusion élastique (à la même fréquence que le champ incident). Les deux termes suivants correspondent à la diffusion inélastique Stokes (perte d'énergie du photon diffusé) et anti-Stokes (gain d'énergie du photon diffusé). Ce traitement classique illustre la règle de sélection fondamentale en diffusion inélastique de la lumière : un mode de vibration est observable s'il fait varier la polarisabilité du milieu, soit $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$.

La diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes est illustrée sur la Figure II-2 ci-dessous :

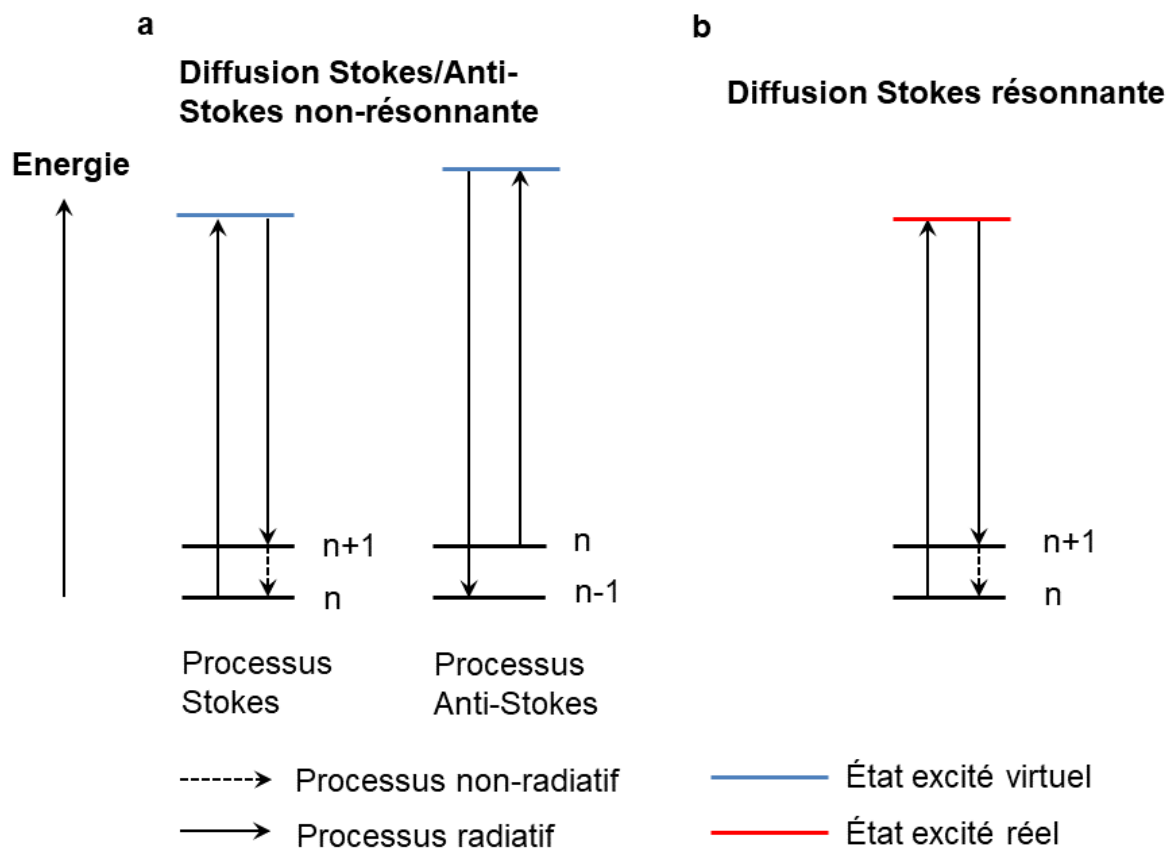


Figure II-2 (a) Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes non résonnante. (b) Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes résonnante. Le nombre n indique la population de phonons.

Lors du processus Stokes, un photon incident est diffusé avec une énergie diminuée de l'énergie d'un quantum de vibration : il y a eu création d'un phonon. Le système est à un état vibrationnel excité et revient à l'état fondamental par une voie non-radiative. Lors du processus Anti-Stokes, un photon incident est diffusé avec une énergie augmentée de l'énergie d'un quantum de vibration : il y a eu annihilation d'un phonon.

Ces processus peuvent voir leur section efficace de diffusion augmenter de plusieurs ordres de grandeur dans le cas où l'énergie du photon incident coïncide avec l'écart en énergie de deux niveaux réels de la

molécule ou du solide. C'est la diffusion Raman résonnante. Ce phénomène sera utilisé dans cette thèse dans le cadre de la diffusion Raman par les modes de vibration des nanoparticules métalliques résonnante avec la LSPR pour palier au faible signal inhérent à la diffusion Raman. En effet, la section efficace de diffusion Raman non-résonnante de molécules est typiquement 10 ordres de grandeur plus faible que la section efficace de fluorescence d'une molécule fluorescente typique.¹⁵

II.1.2. Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin mérite d'être traitée brièvement, car les phonons confinés dans les nanoparticules étudiées lors de cette thèse sont partiellement analogues aux phonons acoustiques mesurés par diffusion Brillouin. La relation reliant la fréquence d'un mode acoustique à la longueur d'onde d'excitation peut être mis en évidence pour un milieu transparent d'indice de réfraction n où la vitesse du son est $c_{L/T}$ (longitudinale, L ou transverse, T) dans la géométrie de diffusion suivante :

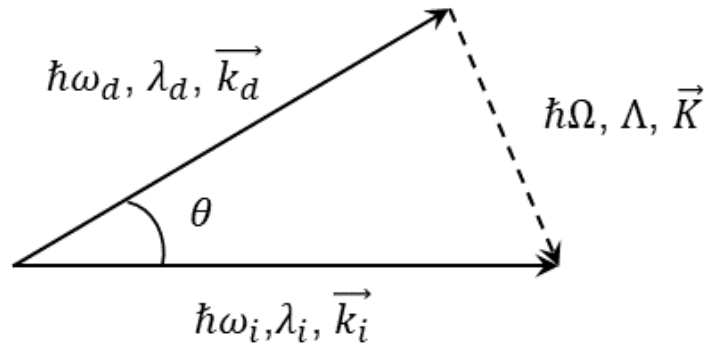


Figure II-3 Géométrie de diffusion par un phonon d'énergie $\hbar\Omega$, de vecteur d'onde \vec{K} et de longueur d'onde Λ pour une onde incidente d'énergie $\hbar\omega_i$, de longueur d'onde λ_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i et une onde diffusée d'énergie $\hbar\omega_d$ et de vecteur d'onde \vec{k}_d .

Les principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement s'écrivent :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d + \hbar\Omega$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d + \vec{K}$$

Or on a $\hbar\omega_d \gg \hbar\Omega$ et en élevant la deuxième relation au carré :

$$\hbar\omega_i \approx \hbar\omega_d$$

$$\|\vec{K}\|^2 = \|\vec{k}_d\|^2 + \|\vec{k}_i\|^2 - 2\vec{k}_d \cdot \vec{k}_i$$

Comme $\|\vec{k}_i\|^2 \approx \|\vec{k}_d\|^2$ on a alors :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d$$

$$\|K\|^2 = 2\|k_i\|^2 - 2\vec{k}_d \cdot \vec{k}_i$$

Le phonon de vecteur d'onde \vec{K} a une fréquence $\nu = \frac{c_{L/T}}{\Lambda}$ et $\lambda_i \approx \lambda_d = \lambda$ soit :

$$\left(\frac{2\pi\nu}{c_{L/T}}\right)^2 = 2\left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^2 - 2\left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^2 \cos(\theta)$$

On en déduit :

$$\nu = \frac{nc_{L/T}\sqrt{2(1-\cos(\theta))}}{\lambda}$$

Finalement, la fréquence du phonon est reliée à la longueur d'onde du laser incident par :

$$\nu = \frac{2nc_{L/T}|\sin(\frac{\theta}{2})|}{\lambda} \quad (\text{II.1})$$

L'ordre de grandeur de la fréquence d'un phonon acoustique est de 30 GHz (avec 30 GHz = 1 cm⁻¹). Ces phonons sont propagatifs (leur vitesse de groupe est non-nulle et est égale à la vitesse du son dans le matériau). Pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, un décalage de seulement 1 cm⁻¹ correspond à un photon Stokes diffusé d'une longueur d'onde de 532,028 nm. Enregistrer un spectre de diffusion Brillouin avec une résolution correcte autour d'une bande centrée à 1 cm⁻¹ (par exemple, un écart de 0,01 cm⁻¹ entre chaque point de mesure) nécessite de mesurer des écarts en longueur d'onde de moins d'1 pm. Détecter un si faible décalage en longueur d'onde est impossible avec un spectromètre à réseaux classique : on utilise un interféromètre tandem Fabry-Pérot développé par R. Sanderock,³³ qui permet d'enregistrer des spectres à très basse fréquence (± 1 cm⁻¹) avec une bonne résolution. Le principe de fonctionnement est expliqué dans l'Annexe C.

II.1.3. Intensité des bandes Stokes/anti-Stokes

L'intensité des bandes Stokes/anti-Stokes est dépendante de la population en phonons de l'état fondamental et des états vibrationnels excités. Si seul l'état fondamental est peuplé, seule la diffusion Stokes aura lieu et la diffusion anti-Stokes sera absente ou trop peu intense pour être mesurée. Plus les états excités sont peuplés, plus la diffusion anti-Stokes prend de l'importance. On peut s'en rendre compte en étudiant la formule reliant la population des phonons à leur énergie et à la température. La population $n(\omega)$ de phonons d'énergie ω à la température T est donnée par la statistique de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Où k_B est la constante de Boltzman. On peut montrer que, pour un mode de vibration donné, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes vaut :³⁴

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{n(\omega)}{n(\omega) + 1} = e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

On peut étudier cette formule selon deux cas :

- Si $\hbar\omega \gg k_B T$ alors, on a : $\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = 0$

Cela correspond à un mode de vibration d'énergie bien supérieure à l'énergie thermique (207 cm^{-1} à 25°C), c'est le cas des phonons optiques et des vibrations moléculaires.

- Si $\hbar\omega \ll k_B T$ alors, on a : $\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = 1$

Cela correspond à un mode de vibration d'énergie très inférieure à l'énergie thermique, c'est le cas de phonons optiques basse fréquence, de phonons acoustiques ou des modes de vibration de nanoparticules. C'est le cadre de la diffusion Raman basse fréquence (LFRS, Low frequency Raman scattering) qui fait l'objet de cette thèse.

En guise d'exemple, un spectre Raman de CCl_4 montrant une contribution anti-Stokes amoindrie par rapport à la partie Stokes ainsi qu'un spectre Brillouin d' H_2O (mesuré au MONARIS avec deux longueurs d'onde d'excitation différentes) montrant des contributions Stokes et anti-Stokes d'intensités égales sont représentés sur la Figure II-4 ci-dessous :

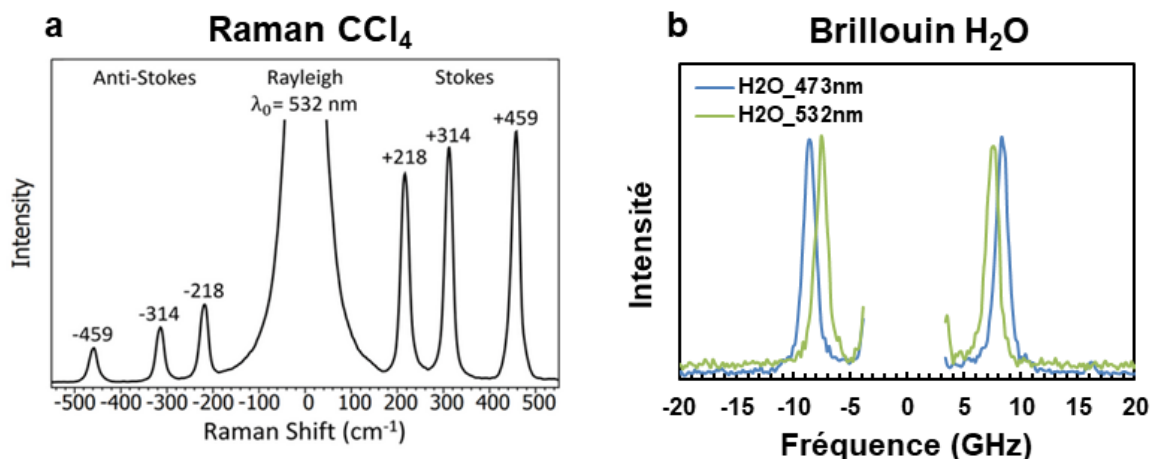


Figure II-4 (a) Spectre Raman anti-Stokes/Stokes de CCl_4 (source : <https://www.edinst.com/blog/what-is-the-stokes-shift/>) (b) Spectre Brillouin Stokes/anti-Stokes de H_2O enregistré avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm (spectre bleu) et de 532 nm (spectre vert) en rétrodiffusion. La raie élastique du laser a été supprimée numériquement entre $\pm 3 \text{ GHz}$. On rappelle que $30 \text{ GHz} = 1 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences de l'eau varient avec la longueur d'onde d'excitation comme prévu par l'équation II.1.

Le spectre Raman de la Figure II-4(a) a été enregistré avec un spectromètre à réseaux classique. À titre de comparaison, la gamme de fréquence du spectre de la Figure II-4(b) (± 20 GHz) enregistré avec le tandem Fabry-Pérot du MONARIS n'apparaît même pas sur le spectre Raman de CCl_4 où la raie élastique a été supprimée entre $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ soit entre ± 600 GHz. On comprend donc la nécessité d'utiliser une méthode interférométrique pour descendre si bas en fréquence (les meilleurs filtres coupe-bande ne coupent que $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$).

Ainsi, les spectres Raman de nanoparticules métalliques qui seront présentés par la suite auront une intensité anti-Stokes/Stokes égale, à l'instar des spectres présentés sur la Figure II-4(b), ainsi qu'un « trou » au milieu, car la raie élastique est bien plus intense que les bandes Raman/Brillouin et est systématiquement supprimée numériquement lors de l'analyse des spectres. Toutefois, les spectres LFRS de nanoparticules d'Or ou d'Argent ont trois différences majeures par rapport aux spectres Brillouin présentés sur la Figure II-4 (b) :

- l'Or et l'Argent sont opaques : leurs modes acoustiques nécessitent un traitement différent de celui de la diffusion Brillouin par un milieu transparent.
- les systèmes d'étude de cette thèse sont des nanocristaux d'Or et d'Argent. Or, les cristaux avec un seul atome dans leur maille primitive, tels qu'Or, Argent et Cu, n'ont pas de mode optique mais ont des modes acoustiques.³¹
- les nanoparticules sont de taille finie et comparable à la longueur d'onde des phonons acoustiques. Par exemple, un phonon acoustique de fréquence 30 GHz dans un milieu où la vitesse du son est de 1000 m/s a une longueur d'onde de 33 nm, ce qui est comparable aux dimensions des nanoparticules étudiées lors de cette thèse (de 10 à 100 nm). Une telle onde ne saurait se propager dans un milieu plus petit que sa longueur d'onde : **les phonons acoustiques qui existent dans les nanoparticules sont des ondes stationnaires confinées dans les nanoparticules**. Le confinement de ces phonons acoustiques leur confère une caractéristique analogue à des phonons optiques, à savoir une vitesse de groupe nulle.

Deux visions s'opposent alors : une nanoparticule est-elle une « molécule géante », auquel cas ses vibrations seraient plutôt des modes optiques détectables par diffusion Raman ? Ou alors une nanoparticule est un « petit solide », auquel cas ses vibrations sont des phonons acoustiques confinés détectable par diffusion Brillouin ? En fait, le dénomination de « Brillouin confiné »³⁵ et de « diffusion Raman basse fréquence »⁷ existent toutes les deux dans la littérature. Bien que les deux appellations soient correctes, par la suite, on parlera de diffusion Raman basse fréquence (LFRS).

Dans la section qui suit, nous présentons l'approche utilisée pour modéliser les propriétés acoustiques des nanoparticules ainsi que l'état de l'art de la LFRS de nanoparticules métalliques.

II.2. Vibrations des nanoparticules métalliques : effet de confinement vibrationnel

II.2.1. Définition des coefficients élastiques

L'élasticité des solides est traitée dans le livre de Landau et Lifshitz.³⁶ Dans le cadre de l'élasticité linéaire (petites déformations, milieu isotrope et continu dont les distances interatomiques sont faibles par rapport à la longueur d'onde des vibrations), un solide élastique peut être décrit par deux constantes élastiques indépendantes, par exemple le couple « module d'Young - coefficient de Poisson » (E, ν) ou par ses coefficients de Lamé (λ, μ). En élasticité des milieux continus, le tenseur des contraintes σ et le tenseur des déformations ϵ sont reliés par la loi de Hooke :

$$\sigma = C\epsilon$$

C correspond au tenseur des constantes élastiques.

Pour un matériau isotrope, le tenseur des constantes élastiques peut être écrit avec les coefficients de Lamé (λ, μ) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{pmatrix}$$

On peut aussi écrire la loi de Hooke avec les coefficients élastiques C_{ij} en notation de Voigt :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{pmatrix}$$

Les coefficients de Lamé sont reliés aux coefficients élastiques par les relations suivantes :

$$C_{11} = 2\mu + \lambda$$

$$C_{12} = \lambda$$

$$C_{44} = \mu$$

On peut faire le lien avec les constantes macroscopiques E (module d'Young) et ν (coefficient de Poisson) :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \\ E &= \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \\ C_{44} &= \frac{E}{2(1+\nu)} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Enfin, les vitesses du son transverse v_T et longitudinale v_L sont reliées aux constantes élastiques dans un milieu de masse volumique ρ par :

$$v_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

La connaissance de ces vitesses du son transverse et longitudinale est nécessaire pour traiter des vibrations d'une sphère élastique isotrope. La loi de Hooke combinée à un bilan des forces volumiques et surfaciques ainsi qu'au principe fondamental de la dynamique appliqué à une sphère isotrope permettent d'obtenir l'équation de Navier dont les solutions sont les modes de vibrations de la sphère.

II.2.2. Modes de vibration d'une sphère élastique homogène et isotrope

La résolution de l'équation de Navier en trois dimensions pour trouver les modes propres d'une sphère élastique, isotrope, libre et homogène a été effectuée par Horace Lamb en 1898.⁴ Cette résolution détaillée peut aussi être trouvée dans les thèses d'Hervé Portalès³⁴ ou de Guillaume Bachelier.³⁷ Les solutions sont de deux types :

- les modes torsionnels, où les déplacements atomiques sont analogues à une rotation dans la sphère, sans composante radiale.
- les modes sphéroïdaux, caractérisés par un déplacement radial non nul.

La résolution de l'équation de Navier faisant intervenir des fonctions de Bessel sphériques, chaque mode est indexé de façon unique par son type de vibration (torsionnel ou sphéroïdal), son harmonique (indexée par un entier $n \geq 1$) et son moment angulaire (indexé par un entier $l \geq 0$). La dégénérescence de chaque mode est de $2l + 1$. Quelques exemples sont donnés sur la Figure II-5 ci-après :

Modes torsionnels

Modes sphéroïdaux

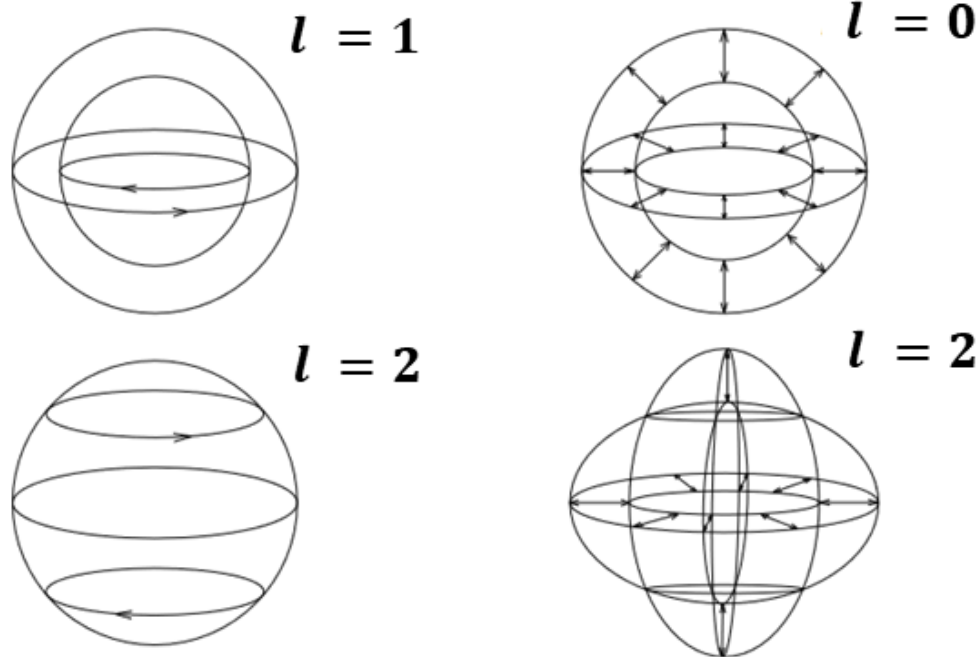


Figure II-5 Illustration des déplacements mis en jeu dans le cas de deux modes torsionnels (gauche) et de deux modes sphéroïdaux (droite).

La question est maintenant de savoir quels modes sont actifs en diffusion inélastique de la lumière par des nanoparticules.

II.2.3. Règles de sélection pour la diffusion Raman résonnante de nanoparticules

Par des arguments de théorie des groupes établis par Eugène Duval,⁵ on peut montrer que seuls les modes sphéroïdaux $l = 0$ et $l = 2$ sont actifs en Raman pour la sphère isotrope dans l'approximation dipolaire. Les harmoniques de ces modes ($n > 1$) sont à priori d'intensité très inférieure à l'intensité du mode fondamental.³⁸ La pulsation de l'harmonique n d'un mode de moment angulaire l d'une sphère isotrope de diamètre D est donnée par la formule :

$$\omega_{l,n} = S_{l,n} \frac{v_{L/T}}{D}$$

Où le coefficient $S_{l,n}$ dépend du rapport des vitesses du son transverse et longitudinale et des valeurs de l et n .

Pour l'or, ces coefficients sont regroupés dans le Tableau II-1 ci-dessous :³⁹

$S_{l,n}$	$n = 1$	$n = 2$
$l = 0$	0,97	0,99
$l = 2$	0,79	0,87

Tableau II-1 : Valeurs du coefficient $S_{l,n}$ pour les deux premières harmoniques du mode de respiration ($l = 0$) et du mode quadrupolaire ($l = 2$) d'une nanoparticule d'or « isotrope ».

II.2.4. Mécanisme de diffusion de la lumière par les modes acoustiques

Le mode $l = 0$ est purement radial et correspond au **mode de respiration**. Sa section efficace en diffusion Raman est d'ordinaire très faible. Le mode $l = 2$ est le **mode quadrupolaire**. C'est le mode qu'on voit le mieux par diffusion Raman de nanoparticules. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la diffusion Raman par les modes $l = 0$ et $l = 2$: le mécanisme de surface et le mécanisme de volume.¹¹ Selon le mécanisme de surface, lorsque la longueur d'onde du laser incident coïncide avec la LSPR de la nanoparticule, la diffusion par le mode quadrupolaire $l = 2$ est exaltée par rapport aux autres modes car c'est le mode qui déforme le plus la surface pendant la vibration. Le mécanisme de volume explique la diffusion par le mode de respiration $l = 0$: plus un mode radial fait changer le volume de la particule, plus sa section efficace de diffusion est élevée. La section efficace de diffusion du mode de respiration est faible par rapport au mode quadrupolaire dans le cas de la diffusion Raman résonnante avec la LSPR, mais ce mode de respiration a tout de même pu être observé sur des assemblages de faible distribution de taille.⁴⁰

Nous nous devons de mentionner que le mode de respiration $l = 0$ (et plus généralement, les modes les plus symétriques) peuvent être observés par spectroscopie résolue en temps « pompe-sonde ».⁴¹ Le principe est de créer des électrons hors-équilibre, ou électrons chauds, en pompant une nanoparticule avec un laser pulsé et de sonder la dynamique de thermalisation des électrons chauds avec un autre laser pulsé en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Il se trouve que le mode quadrupolaire est un canal de désexcitation très peu probable, car le chauffage homogène de la nanoparticule tend à exciter des modes de vibrations symétriques.

II.2.5. Exemples d'observation de modes de vibration de nanoparticules d'or et d'argent par spectroscopie Raman basse fréquence

À titre d'exemple, la Figure II-6(a) représente des spectres Raman basse fréquence de nanoparticules d'or polycristallines (approximation de milieu élastiquement isotrope) de diamètres différents, issus de travaux menés à l'Institut Lumière Matière (ILM).⁴² La Figure II-6(b) montre un spectre Raman basse fréquence typique de nanoparticules d'argent polycristallines.⁴³

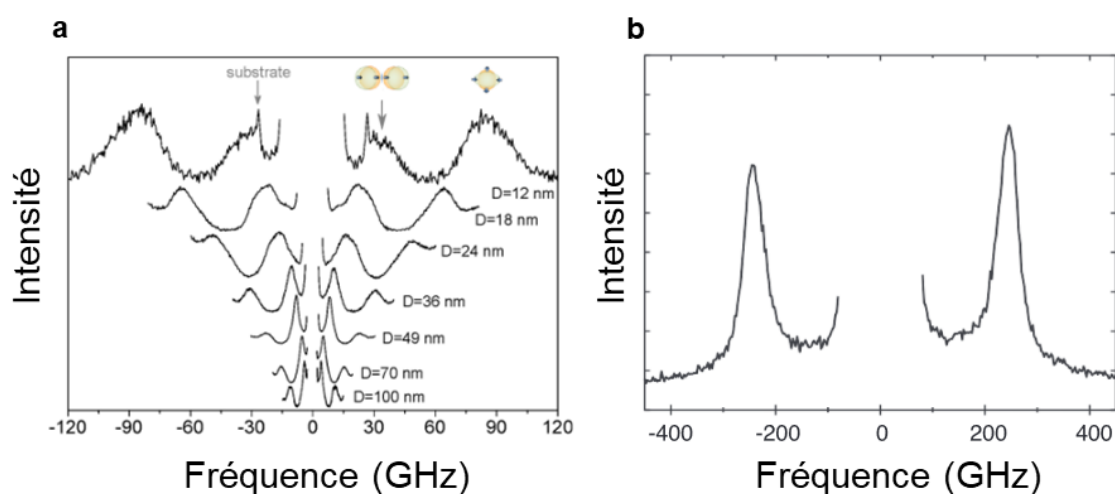


Figure II-6 (a) Spectres Raman basse fréquence de nanoparticules d'or polycristallines de diamètres différents. (b) Spectre Raman basse fréquence de nanoparticules d'argent polycristallines de diamètre 5,1 nm.

La Figure II-6 (a) illustre deux phénomènes mentionnés ci-avant :

- l'effet de taille : plus le diamètre est élevé, plus les fréquences des modes observés sont faibles, ce qui est cohérent avec le fait que la fréquence d'un mode soit inversement proportionnelle au diamètre de la nanoparticule.
- la deuxième bande observée est associée au mode quadrupolaire. Toutefois il n'est pas le plus intense ici : en effet, le résultat majeur de cet article est l'observation d'une bande à plus basse fréquence que le mode quadrupolaire, associée au « rattling mode » **de moment angulaire $l = 1$ normalement interdit en Raman**. Ici, ce mode est visible car il est issu du couplage entre la résonance plasmon d'un dimère de nanoparticules couplées mécaniquement par un polymère : la force de rappel issue de l'enrobage de polymère rend ce mode actif, ce qui n'avait jamais été vu auparavant.

Au contraire, la Figure II-6 (b) ne montre qu'une bande, associée au mode quadrupolaire et pas de mode de couplage. Ici les particules sont entourées d'un ligand organique et non d'un polymère : il n'y a pas de force de rappel dans la matrice permettant de faire apparaître le mode $l = 1$.

On comprend donc que les règles de sélection sont à relativiser selon les cas. Par exemple, les travaux menés à l'ILM ont montré une autre relaxation des règles de sélection. Dans le cadre de l'étude de nanodimères d'or uniques par LFRS, **des modes de moment angulaire $l > 2$ ont pu être observés.**⁴⁴ Encore une fois, l'observation de ces modes a été attribuée à la relaxation des règles de sélection dipolaire due au plasmon de couplage entre les nanoparticules composant le dimère.

La majorité des études des modes acoustiques de nanoparticules ont porté sur des nanoparticules polycristallines qui sont assimilables à des nanosphères d'élasticité isotrope. Une des particularités de cette thèse est d'avoir étudié des nanoparticules monocristallines, élastiquement anisotropes, ce qui demande un traitement théorique différent présenté dans la section qui suit.

II.2.6. Influence de l'anisotropie élastique sur les vibrations des nanoparticules métalliques

L'existence de monocristaux macroscopiques d'Ag ou d'Au est anecdotique et ces métaux ont une structure polycristalline à l'état massif, avec des grains de tailles variables adoptant une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc). Toutefois, des nanoparticules d'Ag ou Au de cristallinité contrôlée peuvent être synthétisées chimiquement. Il existe des nanosphères d'argent polycristallines²⁵ et des nanosphères d'or poly- et monocristallines.⁴⁶ Les nanobâtonnets peuvent être polycristallins⁴⁷ ou monocristallins⁴⁸ et les nanocubes sont monocristallins.⁴⁹ Comment l'influence de la cristallinité se manifeste-t-elle sur les vibrations des nanoparticules ? Pour ces cristaux cubiques, la différence majeure entre un monocristal et un polycristal est **l'anisotropie élastique** qu'il est nécessaire de prendre en considération dans le cas du monocristal.

L'élasticité d'un matériau de structure cubique ne peut être décrite par seulement deux coefficients élastiques indépendants. Dans le cas d'un monocristal à symétrie cubique, il faut trois coefficients indépendants. Le tenseur des constantes élastiques prend alors la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

La différence avec le cas d'un milieu d'élasticité isotrope est qu'ici $C_{44} \neq \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$: les coefficients C_{11} , C_{12} et C_{44} sont indépendants.

L'anisotropie élastique dans un cristal cubique peut être quantifiée par le rapport de Zener :⁵⁰

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Plus le rapport de Zener est élevé, plus l'anisotropie élastique est élevée. On peut voir que si

$$A = 1 \quad \text{alors} \quad C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

On retrouve alors la relation entre C_{44} , C_{11} et C_{12} telle qu'on l'a exprimée précédemment dans le cas d'un matériau isotrope (équation II.2).

L'élasticité d'un milieu anisotrope peut aussi être décrite avec les modules d'Young dans les différentes directions cristallographiques :³⁶

$$E_{xyz}^{-1} = \left(\frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} + \left(\frac{1}{C_{44}} - \frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right) \times (n_x^2 n_y^2 + n_x^2 n_z^2 + n_z^2 n_y^2) \right)$$

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$Z=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$	E_{100} (GPa)	E_{110} (GPa)	E_{111} (GPa)
Au isotrope	214	153,8	30,1	1	85	85	85
Au anisotrope	191	162	42,4	2,9	42	81	117
Ag isotrope	143,9	83,5	30,2	1	83	83	83
Ag anisotrope	124	93,4	46,1	3	43,7	83,7	120

Tableau II-2 : Coefficients élastiques et modules d'Young de l'or et de l'argent dans le cas des milieux isotropes et anisotropes.

La conséquence majeure de l'anisotropie élastique dans un matériau cubique est l'existence de deux vitesses du son transverses différentes :

$$v_{T,1} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_{T,2} = \sqrt{\frac{\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})}{\rho}}$$

Intuitivement, on pourrait donc imaginer qu'une nanoparticule monocristalline (donc décrite par un milieu d'élasticité anisotrope) pourrait avoir deux modes quadrupolaires, dont les fréquences seraient proportionnelles à $v_{T,1}$ et $v_{T,2}$ respectivement. La réalité est légèrement différente. Effectivement, deux modes dont les fréquences sont proportionnelles à $v_{T,1}$ et $v_{T,2}$ vont apparaître lors de l'étude des vibrations d'une sphère monocristalline. Ces modes ne sont toutefois pas des modes quadrupolaires : leur origine a été précisée par Lucien Saviot, qui a montré que le mode quadrupolaire de la sphère isotrope (5 fois dégénéré) est scindé en deux modes pour une sphère anisotrope :⁵¹ le mode E_g (2 fois

dégénéré) et le mode T_{2g} (3 fois dégénéré). Pour cela, Lucien Saviot s'est appuyé sur ses propres calculs de fréquences vibrationnelles inspirés de la méthode Resonant Ultra-Sound (RUS),⁵² ainsi que sur des arguments de théorie des groupes. Le groupe de symétrie d'une sphère monocristalline d'élasticité cubique est O_h , dont les modes actifs en diffusion Raman sont de symétrie A_{1g} , E_g et T_{2g} .

La Figure II-7(a) ci-dessous illustre l'effet de l'anisotropie élastique sur la fréquence calculée par la méthode RUS du mode quadrupolaire d'une AuNP de 5,1 nm de diamètre en fonction d'un paramètre fictif x quantifiant le degré d'anisotropie élastique.⁴³ On voit que dès lors qu'une faible anisotropie élastique est introduite, le mode quadrupolaire est scindé en deux modes, à savoir les modes E_g et T_{2g} .

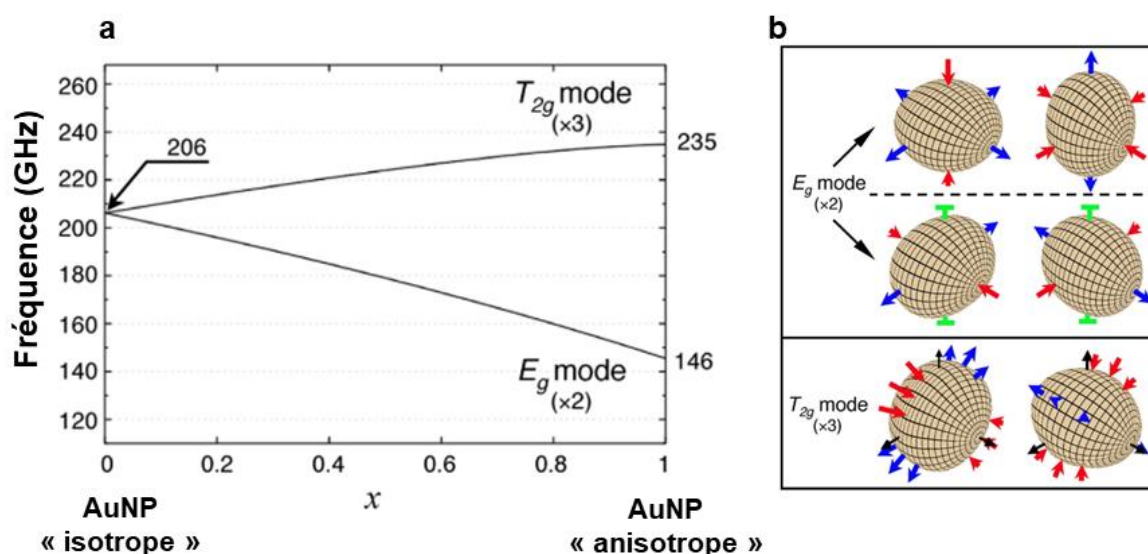


Figure II-7 (a) Fréquences calculées par la méthode RUS des modes observables pour une AuNP de 5,1 nm de diamètre en fonction du degré d'anisotropie élastique x . Seuls les cas $x = 0$ (particule « isotrope ») et $x = 1$ (particule anisotrope) ne sont pas fictifs. (b) Déplacements associés aux modes E_g et T_{2g} d'une sphère anisotrope.

Ces résultats théoriques ont pu être prouvés expérimentalement. Il a été possible de synthétiser par voie chimique un mélange d'AuNPs mono- et polycristallines, qui, suivant certaines conditions, peuvent se ségréger en AuNPs monocristallines (AuNPs_SC, dont la géométrie varie de l'octaèdre tronqué au cuboctaèdre tronqué) et AuNPs polycristallines (AuNPs_PC, dont la géométrie peut être décadrédrique, icosadrédrique ou indéterminée).⁴⁶ Cela a permis de collecter un échantillon composé d'une majorité d'AuNPs_SC (d'élasticité anisotrope) et un autre échantillon composé d'une majorité d'AuNPs_PC (d'élasticité isotrope) et d'étudier l'influence de la cristallinité sur les vibrations par LFRS.

Comme on peut le voir sur la Figure II-8(b) ci-après, l'effet de la cristallinité est drastique : les AuNPs_PC n'ont qu'un mode quadrupolaire alors que les AuNPs_SC montrent deux modes, attribués aux modes E_g et T_{2g} . On peut noter la puissance de la LFRS pour sonder la cristallinité : les fréquences des modes E_g et T_{2g} encadrent de façon claire la fréquence du mode quadrupolaire.

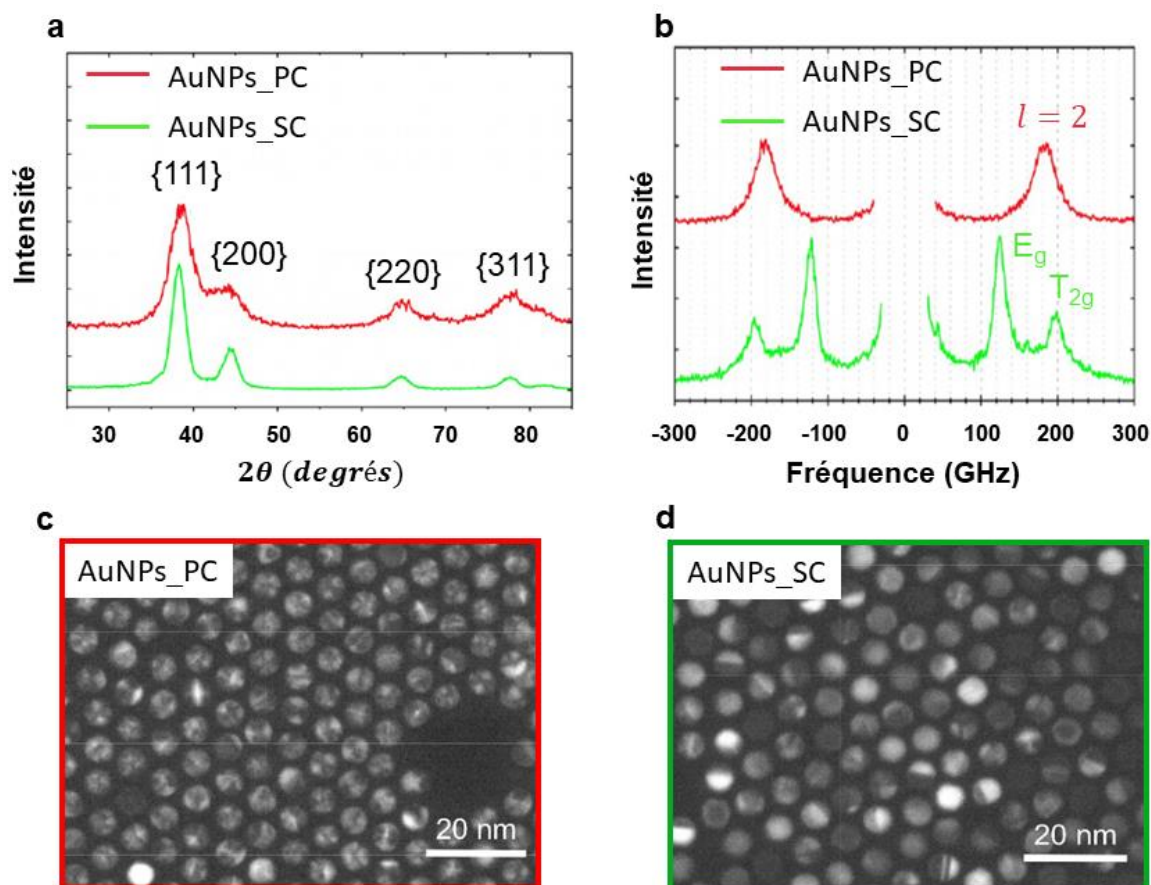
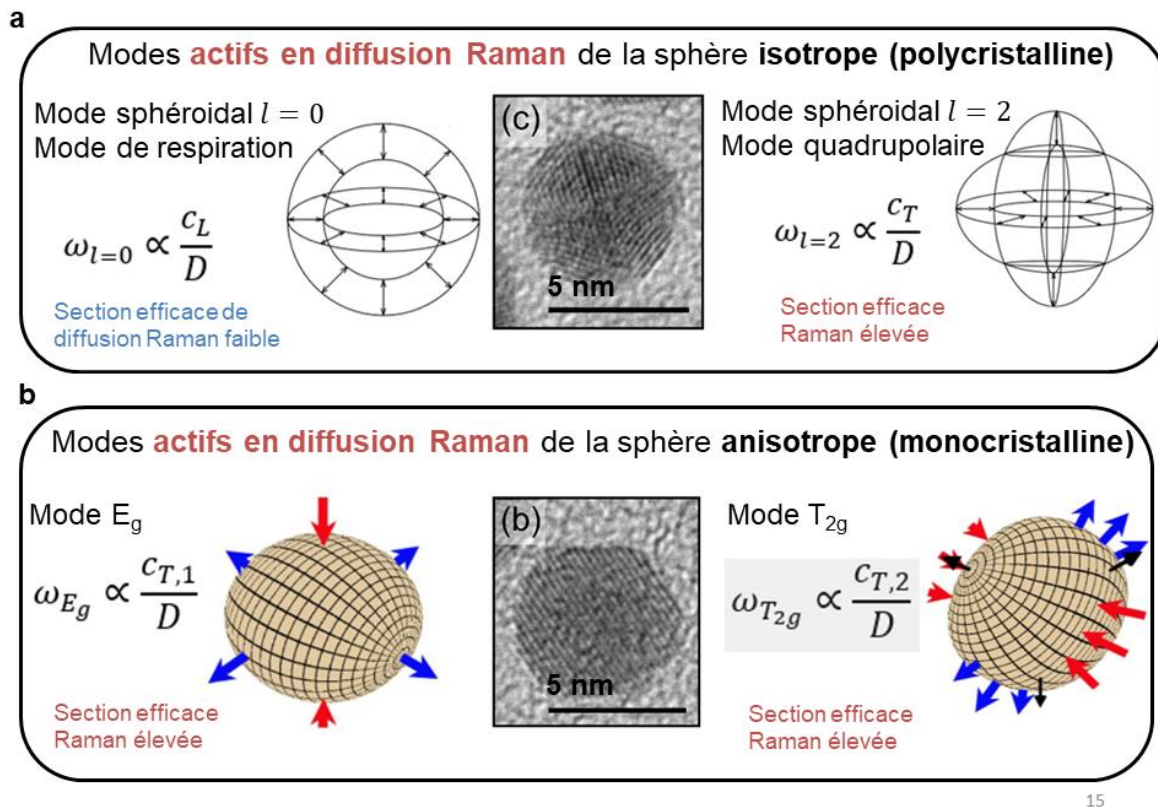


Figure II-8 (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'AuNPs_PC et AuNPs_SC. (b) Spectres LFRS Stokes/anti-Stokes d'AuNPs_PC et AuNPs_SC. (c) Image TEM en champ sombre des AuNPs_PC. (d) Image TEM en champ sombre des AuNPs_SC.

La structure cristalline est aussi une information contenue dans le diffractogramme de rayons X sur poudre des deux échantillons représenté sur la Figure II-8 (a), moyennant l'utilisation de la formule de Debye-Scherrer.⁵³ Cette approche comporte l'avantage d'accéder à la taille moyenne des cristallites des NPs.⁵⁴

II.3. Conclusion du Chapitre II

Ce chapitre décrit quelques résultats importants de la littérature concernant les modes de vibration des nanoparticules actifs et observables par LFRS, les règles de sélection issues de la théorie des groupes et les cas où elles peuvent être relaxées, ainsi que l'influence de la taille et de la cristallinité sur les spectres LFRS de nanoparticules. La Figure II-9 ci-dessous résume les règles de sélection en spectroscopie Raman de nanoparticules poly- et monocristallines :



15

Figure II-9 (a) Modes actifs en diffusion Raman pour une nanoparticule sphérique polycristalline considérée comme élastiquement isotrope. C_L et C_T sont respectivement les vitesses du son longitudinale et transverse dans le matériau. (b) Modes actifs en diffusion Raman pour une nanoparticule sphérique monocristalline considérée comme élastiquement anisotrope. $C_{T,1}$ et $C_{T,2}$ sont respectivement la première et la deuxième vitesse du son transverse dans le matériau. Les images HRTEM sont issues de la référence 46.

Cette thèse prolonge ce travail en étudiant les vibrations de NPs monocristallines plus grandes et de différentes formes anisotropes. Le chapitre qui suit tente de répondre à deux questions rarement abordées dans la littérature : dans quelle mesure les vibrations dépendent de la forme de nanoparticules ? Peut-on voir la signature de l'anisotropie élastique dans des nanoparticules d'argent monocristallines ? Pour y répondre, des nanocubes d'argent avec différents rayons de courbure ont été étudiés par LFRS et spectroscopie d'absorption UV-visible.

Chapitre III

III. Étude de nanocubes d'argent d'arrondis différents par spectroscopie Raman basse fréquence et spectrophotométrie

III.1. Introduction

Il est possible de synthétiser des nanoparticules d'argent (AgNPs) de formes et de tailles diverses, et de cristallinité contrôlée, dont les LSPR permettent de couvrir plus que le spectre visible (300-1200nm).⁵⁵ Le faible amortissement de la LSPR des AgNPs en fait des substrats de choix pour le SERS.⁵⁶ Il a par exemple été montré que les AgNPs les plus grosses et/ou les plus pointues avaient un facteur d'exaltation SERS supérieur aux AgNPs petites et/ou arrondies.⁵⁷ Les AgNPs sont aussi des systèmes prometteurs en catalyse. La réaction d'époxydation de l'éthylène est plus rapide et sélective lorsqu'elle est catalysée par des AgNPs avec des facettes {100} comme des nanocubes d'argent (AgNCs) monocristallins que lorsqu'elle est catalysée par des AgNPs sphériques polycristallines ou des nanofils d'argent.⁵⁸ Les AgNCs se sont aussi avérés de meilleurs catalyseurs de la réaction de réduction du 4-nitrophénol que les nanosphères et nanofils d'argent.⁵⁹

Une des thématiques abordées au laboratoire MONARIS emprunte à la fois aux propriétés plasmoniques et catalytiques des AgNPs : la catalyse plasmonique.⁶⁰ Il s'agit d'effectuer des réactions chimiques en présence de NPs en solution ou auto-assemblées. La réaction chimique a lieu sous irradiation à la longueur d'onde de la LSPR des NPs afin d'exciter des électrons chauds pouvant augmenter l'activité catalytique des NPs. Un des objectifs de l'équipe est d'étudier la catalyse plasmonique avec des AgNCs de taille et de rayon de courbure différents. La question que s'est posée notre équipe de spectroscopie est la suivante : est-il possible de contribuer à caractériser la structure (taille, forme, cristallinité) des AgNCs par LFRS et spectroscopie d'absorption UV-visible ? Pour cela, des AgNCs de différentes tailles et différents rayons de courbure ont été synthétisés. Les synthèses effectuées sont suffisamment peu polydisperses en taille pour permettre d'avoir des bandes fines et exploitables en LFRS.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer dans quelle mesure la LFRS et la spectroscopie d'extinction UV-visible sont sensibles envers les paramètres structuraux d'AgNCs (la taille, la structure cristalline et rayon de courbure). Ce chapitre présente brièvement les synthèses d'AgNCs effectuées au laboratoire. Enfin, les résultats spectroscopiques qui ont été obtenus sont présentés sous la forme d'un article.

III.2. Synthèse de nanocubes d'argent par voie ascendante

III.2.1. État de l'art : synthèse d'AgNCs stabilisés par le PVP dans l'éthylène glycol

La synthèse d'AgNCs date des années 2000 et doit beaucoup à Y. Xia, qui a publié en 2023 un article de revue résumant les moments clés de l'histoire des AgNCs.⁶¹ Les premiers AgNCs ont été fabriqués par des synthèses en milieu organique à une seule étape dans l'éthylène glycol, qui joue à la fois les rôles de solvant et de réducteur. Un sel d'argent (AgNO_3 ou CF_3COOAg) est ajouté en conjonction avec une solution de polyvinylpyrrolidone (PVP) dans l'éthylène glycol. Les ions Ag^+ sont réduits en Ag par l'éthylène glycol chauffé à 150°C . Les atomes d'argent forment des nuclei, puis des germes quasi-sphériques de petites tailles et de structure cristalline variable : monocristallins (SC), polycristallins (PC) avec une ou plusieurs macles ou PC de structure indéfinie. L'idée fondamentale de ces protocoles est que les défauts (macles) des germes PC favorisent leur dissolution (par les ions chlorure ou le dioxygène de l'air par exemple), alors que les germes SC restent en solution et grandissent en AgNCs par l'addition d'argent à leur surface. La croissance vers une forme cubique des germes SC est due à la stabilisation préférentielle des facettes $\{100\}$ de l'argent par le PVP⁶² et/ou les ions chlorure.⁶³ Le principe de synthèse est résumé ci-dessous dans la Figure III-1.

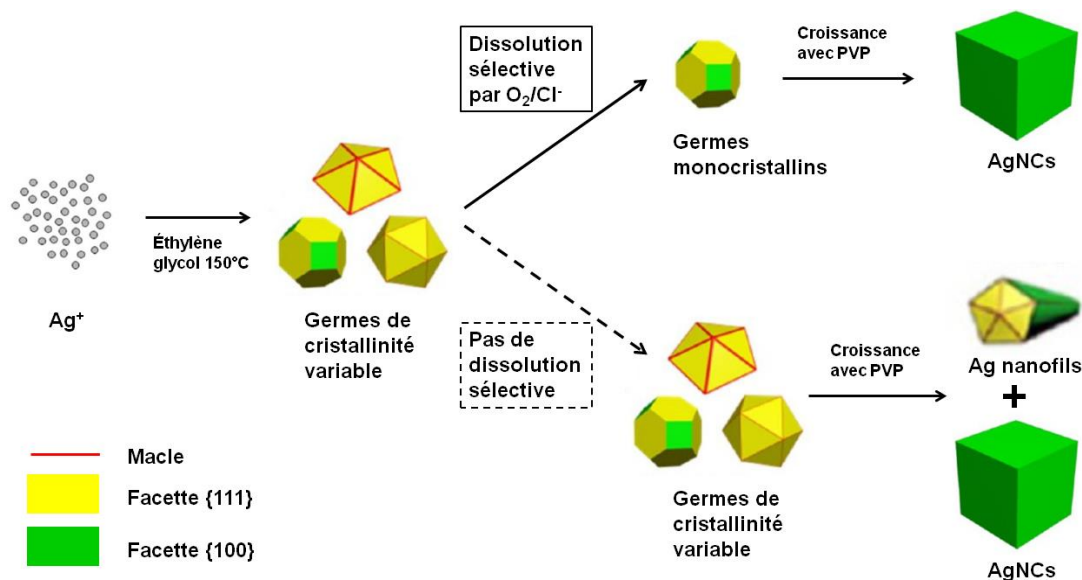


Figure III-1 Schéma de synthèse en une étape d'AgNCs dans l'éthylène glycol et le PVP, repris de la référence 61.

La synthèse d'AgNCs dans l'éthylène glycol a été raffinée plusieurs fois. Dans un protocole de 2004, les germes PC indésirables sont dissous sélectivement par le dioxygène de l'air et des ions chlorures.⁶² Dans un protocole publié en 2005, ce rôle est assumé par de l'acide chlorhydrique (HCl), dont l'addition

forme de l'acide nitrique *in situ* qui dissout les germes PC.⁶⁴ En 2006, un protocole propose d'ajouter une très faible quantité d'hydrogénosulfure de sodium (NaHS) pour former des clusters d'Ag₂S qui catalyseraient la réduction des ions Ag⁺ en germes SC uniquement.⁶⁵ Ce protocole est republié en détail un an plus tard, et l'on apprend qu'il convient de faire cette synthèse en une douzaine d'exemplaires en faisant varier très faiblement les quantités de NaHS pour espérer avoir une synthèse d'AgNCs de qualité.⁶⁶ En 2009, ce protocole est amélioré par l'ajout d'un flux d'Argon pour éliminer le dioxygène présent dans le milieu, ce qui accélère la réaction et donne un excellent rendement d'AgNCs en moins de 20 minutes.⁶⁷ En 2010, c'est l'ajout contrôlé de traces de HCl et de NaHS qui permettrait d'obtenir un bon rendement d'AgNCs, et la synthèse est cette fois effectuée à l'air.⁶⁸

Malgré leur mérite certain, ces protocoles pionniers de la synthèse d'AgNCs présentent quelques difficultés qui ont été soulignées dans des travaux de thèse récents (2021 et 2023). La thèse de Maxime Brouchy indique en effet que ces protocoles posent des problèmes de reproductibilité qui peuvent venir de la présence d'impuretés dans le lot d'éthylène glycol.⁶⁹ La thèse d'Anna Capitaine montre que le résultat dépend grandement de la vitesse d'agitation.⁷⁰ Il a aussi été montré que le vieillissement de la solution d'AgNO₃ dans l'éthylène glycol est un paramètre critique : si la solution est instantanément utilisée après sa préparation, on obtient une majorité d'AgNCs.⁷¹ Si la solution est utilisée après avoir été laissée 5 minutes exposée à la lumière du jour, une majorité de nanofils est obtenue.⁷¹ On peut aussi noter que l'addition d'ions Fer(II) ou Fer(III) peut dissoudre sélectivement les germes PC⁷² (en solution aqueuse) mais aussi éviter leur dissolution⁷³ (en solution organique). Pour ces raisons, d'autres protocoles ont été effectués au laboratoire MONARIS afin d'obtenir des AgNCs : le premier protocole, en solution organique permet d'obtenir en une seule étape des AgNCs de sommets et arêtes fortement arrondis. Le second protocole, en solution aqueuse, repose sur une étape de synthèse de germes SC dont la croissance permet d'obtenir des AgNCs présentant des sommets plus aigus.

III.2.2. Synthèse d'AgNCs fortement arrondis en une étape

La synthèse d'AgNCs fortement arrondis a été effectuée au laboratoire MONARIS par l'équipe d'Alexa Courty et est inspirée d'un protocole de la littérature.⁷⁴ Ce protocole utilise l'oleylamine comme réducteur et le dichlorobenzène (DCB) comme solvant et source d'ions chlorure, connus pour stabiliser les faces {100} de l'argent.⁶³ Ce protocole est résumé sur la Figure III-2 ci-après :

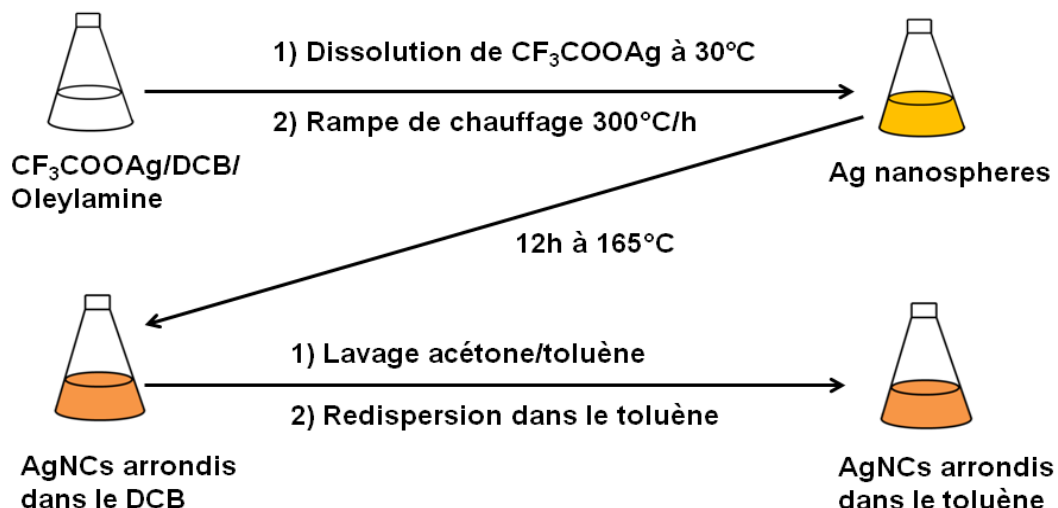


Figure III-2 Schéma de synthèse d'AgNCs arrondis en une seule étape dans le DCB

Cette synthèse donne un excellent rendement en forme et a l'originalité de produire des AgNCs fortement arrondis. Une autre synthèse, par germination et en solution aqueuse, a donc été effectuée pour obtenir des AgNCs dont les sommets et les arêtes sont plus marqués.

III.2.3. Synthèse d'AgNCs aux sommets aigus par germination

Afin d'obtenir des nanocubes moins arrondis, une synthèse en solution aqueuse a été effectuée.⁷⁵ Ce protocole est une synthèse par germination, c'est-à-dire que la formation de germes monocristallins est effectuée dans un premier temps, et la croissance de ces germes en AgNCs, dans un second temps. Les germes sont formés par la réduction rapide d'ions Ag^+ dans une solution aqueuse de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC, 0,5 mM) par une solution aqueuse de $NaBH_4$. La solution devient instantanément jaune et contient des germes mono et polycristallins, qui sont des quasi-sphères de petites tailles⁷⁵ (diamètre 2 à 7 nm). Ces germes sont laissés à l'air et à température ambiante pendant une dizaine de jours, ce qui contribuerait à dissoudre sélectivement les germes polycristallins par les ions chlorure et le dioxygène de l'air. Une portion de germes est ensuite prélevée afin d'être ajoutée à une solution aqueuse de CTAC (12,5 mM) contenant un sel d'argent ($AgNO_3$ ou CF_3COOAg). Pour s'assurer d'une croissance lente sans nucléation secondaire, la solution de croissance est préparée 20 minutes avant l'ajout de réducteur afin de former un précipité d' $AgCl$. En effet, $AgCl$ est plus difficile à réduire qu' Ag^+ aqueux, car le potentiel standard du couple Ag^+/Ag est +0,8 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH), alors que le potentiel standard d'oxydation du couple $AgCl/Ag$ est de +0,22 V par rapport à l'ESH. Un réducteur doux (acide ascorbique, AA) est enfin ajouté pour réduire les ions Ag^+ et la solution est laissée à $60^\circ C$ pendant 90 minutes sous agitation, à l'air et exposée à la

lumière. La croissance des germes vers une forme cubique est favorisée par deux facteurs : la cristallinité des germes (à priori monocristallins), et la présence d'ions chlorure (venant du CTAC) qui stabilisent les faces {100} de l'argent.⁶³ Cette synthèse permet de moduler la taille et l'arrondi des AgNCs obtenus. En fait, les deux paramètres vont de pair : plus les AgNCs sont grands, plus leurs sommets sont aigus. On peut moduler la taille des AgNCs obtenus avec la quantité de germes ajoutée à la solution de croissance. Pour une quantité fixe d'ions Ag^+ , moins on ajoute de germes, plus les AgNCs obtenus sont grands et leurs sommets aigus.

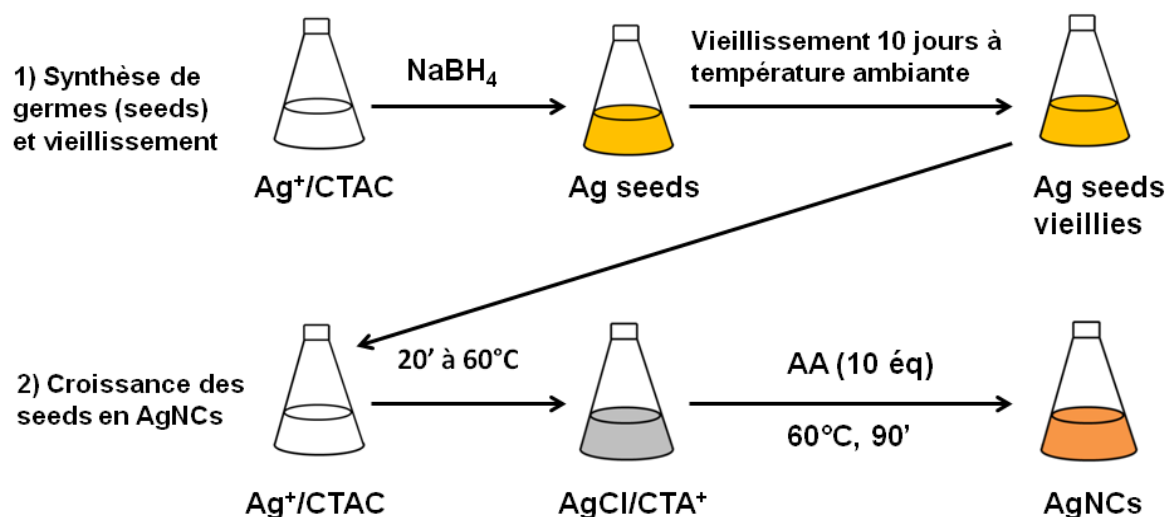


Figure III-3 Schéma de synthèse d'AgNCs aux sommets aigus par germination. 1) Synthèse de germes monocristallins et vieillissement. 2) Ajout d'une quantité variable de germes à une solution de croissance

Le rendement en morphologie de ce protocole est d'environ 80%, avec des bipyramides comme sous-produit majoritaire. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Maxime Bronchy, qui a réussi à auto-assembler ses populations d'AgNCs en supra-cristaux tridimensionnels sur plus de $10\mu\text{m}^2$.^{69,76} Malgré la présence inévitable mais minoritaire de sous-produits, ce protocole permet de synthétiser des AgNCs de taille et de forme contrôlables conjointement et bien définies. Une perspective d'amélioration de ce protocole serait de rendre l'étape de synthèse des germes SC plus robuste. Un autre changement envisageable serait de n'utiliser qu'un seul équivalent d'AA au lieu de 10 pour éviter le risque de nucléation secondaire, quitte à laisser la réaction se dérouler pendant un temps plus long.

III.3. Quantification absolue de l'arrondi des AgNCs

III.3.1. Quantification de l'arrondi par les courbes de Lamé

Les images TEM d'AgNCs sont des projections 2D d'objets 3D. Il existe une famille de fonctions qui sont bien adaptées à décrire la forme des AgNCs tels qu'on les observe au TEM : les courbes de Lamé (ou super-ellipse), d'équation :

$$\left|\frac{x}{a}\right|^r + \left|\frac{y}{a}\right|^r = 1$$

Avec r le paramètre de forme et a le rayon du cercle inscrit dans la courbe de Lamé, ou encore la distance entre le centre de la courbe de Lamé et le milieu d'une de ses arêtes. Par le seul changement du paramètre de forme r , cette famille de fonctions permet de générer des profils présentant des arrondis très variables, allant du cercle au carré. Quelques-uns de ces profils sont tracés sur la Figure III-4, en guise d'exemples.

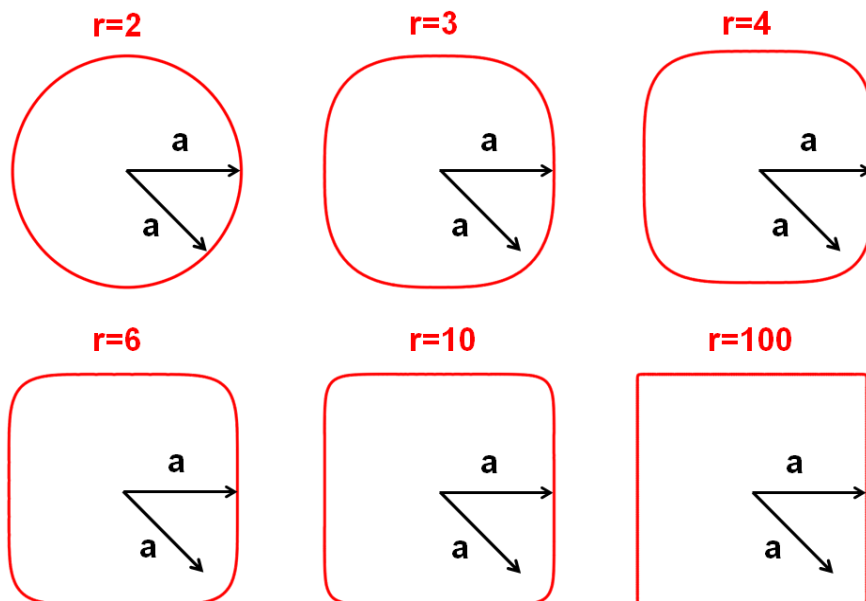
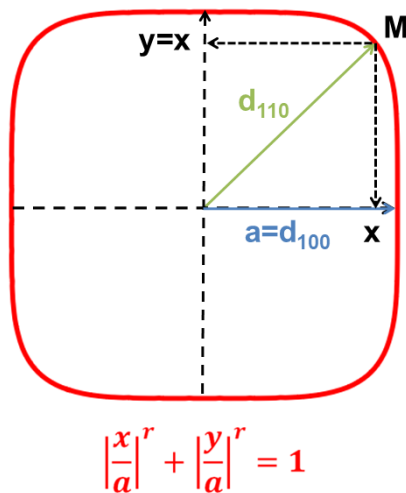


Figure III-4 Courbes de Lamé avec un paramètre de forme variable. La distance a entre le centre de la courbe de Lamé et le milieu d'une des arêtes est indiquée par une flèche noire. Cette même distance est représentée avec un angle de 45° pointant vers un sommet pour montrer l'influence du paramètre de forme sur la courbe de Lamé en gardant la longueur a constante.

On voit que pour $r = 2$ il s'agit d'un cercle, $r = 3$ correspond à un carré aux sommets très arrondis et $r \rightarrow \infty$ tend vers le carré parfait. Dans la suite, le « diamètre » d'un AgNC réfère à la distance $2a$, où la distance a est telle que définie sur la Figure III-4.

Dans la pratique, la gamme de paramètres de forme accessibles par synthèse chimique pour des AgNPs monocristallines est de $r \approx 2,5$ (nanocubes très arrondis)⁷⁴ à $r \approx 50$ (synthèse anecdotique d'AgNCs aux sommets très aigus).⁷² La synthèse de nanosphères ($r = 2$) d'argent a été publiée de nombreuses fois mais surtout dans le cas de sphères polycristallines.⁷⁷ La synthèse de nanosphères d'argent monocristallines est rare et n'a pas été tentée lors de ce travail.⁷⁸ Les AgNCs étudiés ici ont un paramètre de forme compris entre 2,8 (AgNCs quasi-sphériques synthétisés dans le DCB) et 7,7 (AgNCs quasi-cubiques synthétisés par germination). En comparaison, le paramètre de forme d'AgNCs issus de la synthèse dans l'éthylène glycol est d'environ 6 et semble assez peu modulable d'après les images TEM observées dans les articles mentionnés en III.2.1.

Une fois muni d'images TEM d'AgNCs, on peut accéder au paramètre de forme r par une simple mesure du rapport entre la longueur de la diagonale (\equiv distance d_{110}) et la distance d_{100} séparant les centres de faces opposées. L'équation qui lie r avec le rapport d_{110}/d_{100} découle d'une considération géométrique simple expliquée dans la figure Figure III-5 ci-dessous.



Au point M : $x = y$ avec $d_{110} = x\sqrt{2}$

$$\text{On a alors } 2 \left(\frac{d_{110}}{a\sqrt{2}} \right)^r = 1$$

$$\text{Comme } a = d_{100} \text{ alors : } 2 \left(\frac{d_{110}}{d_{100}\sqrt{2}} \right)^r = 1$$

$$\text{Finalement } r = \frac{-\ln(2)}{\ln\left(\frac{d_{110}}{d_{100}\sqrt{2}}\right)}$$

Figure III-5 Démonstration du lien entre le paramètre de forme r et le rapport de distances d_{110}/d_{100} .

L'aire A délimitée par une courbe de Lamé 2D de paramètre de forme r est donnée par une formule analytique :

$$A = 4a^2 \frac{\Gamma(1+\frac{1}{r})^2}{\Gamma(1+\frac{2}{r})} \text{ avec } \Gamma(n+1) = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x} dx = n\Gamma(n)$$

Une fois le paramètre de forme connu, on peut utiliser la formule de l'aire de la courbe de Lamé pour déterminer le diamètre des AgNCs à partir d'images TEM (qui donnent l'aire de chaque objet une fois analysée sur le logiciel ImageJ). Une fois que le paramètre de forme décrivant le mieux l'allure des AgNCs a été déterminé, on peut tracer la courbe de Lamé correspondante et la superposer à l'image d'un AgNC représentatif pour vérifier le bon ajustement de la courbe au profil de l'AgNC, comme montré pour quatre exemples différents sur la Figure III-6 ci-après :

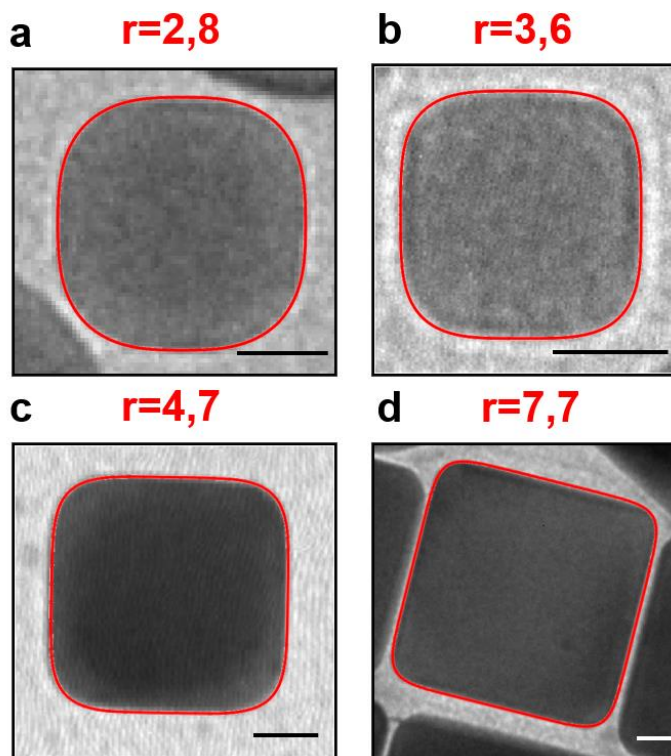


Figure III-6 Images TEM d'AgNCs d'arrondis différents superposés avec la courbe de Lamé correspondante. (a) AgNCs de paramètre de forme 2,8 synthétisés dans le DCB. (b)-(d) AgNCs synthétisés de paramètre de forme 3,6 ; 4,7 et 7,7 synthétisés par germination en ajoutant respectivement 1000 μ L, 300 μ L et 50 μ L de germes. Chaque barre d'échelle représente 10nm.

Les AgNCs sont bien sûr des objets tridimensionnels. La vraie forme des AgNCs peut être décrite à l'aide d'une formule généralisant les courbes de Lamé en 3D, aussi appelées super-quadratiques :

$$\left|\frac{x}{a}\right|^r + \left|\frac{y}{a}\right|^r + \left|\frac{z}{a}\right|^r = 1$$

Où a est le semi-grand axe de la courbe de Lamé 3D, et r est encore le paramètre de forme. Cette équation permet de générer des nanocubes d'arrondis différents. La forme générale de cette équation permet de générer des super-ellipses en 3D plus ou moins allongés (en mettant des dénominateurs différents) et de formes variées (en mettant des exposants différents).

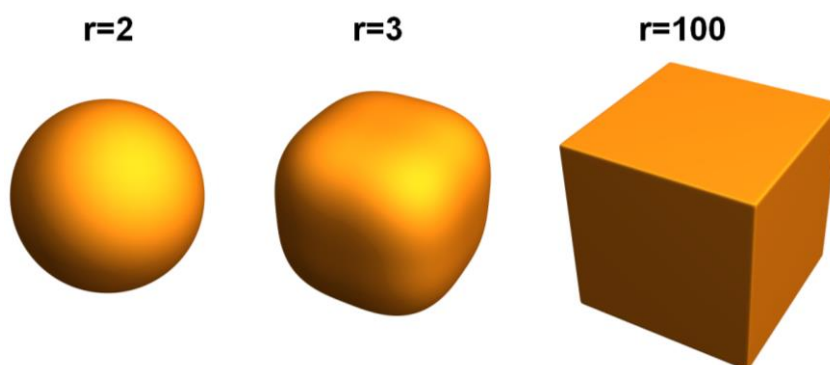


Figure III-7 Représentation de courbes de Lamé 3D associées à un même « diamètre » mais différents paramètres de forme ($r = 2, 3$ et 100).

On peut voir sur la Figure III-7 que pour $r = 2$ la courbe dessine une sphère, pour $r = 3$ il s'agit d'un cube arrondi et enfin lorsque $r \rightarrow \infty$, elle tend vers le cube parfait. Le volume V délimité par une courbe de Lamé 3D est donné par une formule analytique :¹

$$V = \frac{2}{3} a^3 \frac{4}{r^2} B\left(\frac{1}{r}, \frac{1}{r}\right) B\left(\frac{2}{r}, \frac{1}{r}\right) \text{ avec } B(a, b) = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}$$

La connaissance du volume d'une courbe de Lamé 3D est une donnée importante,² dans la mesure où l'on a vu au Chapitre II que la fréquence de vibration d'une nanosphère était inversement proportionnelle à la taille caractéristique de la nanosphère, c'est-à-dire son diamètre. Les fréquences de vibration d'un nanocube sont-elles inversement proportionnelles au diamètre du nanocube, indépendamment de son paramètre de forme ? On peut voir sur la Figure III-7 que pour un même diamètre, le volume de la courbe de Lamé 3D augmente considérablement avec le paramètre de forme r , ce qui devrait, a priori, avoir une incidence sur ses fréquences de vibration. Une façon de prendre en compte l'influence de r dans la taille caractéristique d'un nanocube est de calculer son volume total et de l'élever à la puissance 1/3 pour retrouver une distance, d'où l'intérêt de disposer d'une formule exacte pour le volume d'une courbe de Lamé 3D. Cette démarche est effectuée dans l'article présenté à la fin de ce chapitre.

III.3.2. Quantification de l'arrondi par le rayon de courbure et comparaison avec les courbes de Lamé

Les objets présentant des caractéristiques structurales plus ou moins arrondies sont souvent caractérisés par leur rayon de courbure. Le rayon de courbure est le rayon du cercle dont l'arc épouse le mieux la courbe d'intérêt. Le rayon de courbure dépend de la valeur absolue de la taille de l'objet considéré. Comme le montre la Figure III-8 ci-dessous, un rayon de courbure de $r_c = 6 \text{ nm}$ peut référer à une sphère de 6 nm de rayon, ou bien à un nanocube de paramètre de forme $r = 4$ et de diamètre $2a = 30 \text{ nm}$, ou encore à un nanocube de paramètre de forme $r = 8$ et de diamètre $2a = 64 \text{ nm}$. Ainsi, un même rayon de courbure peut référer à des objets d'arrondis complètement différents comme le montre la Figure III-8 ci-après :

¹ Cette formule est l'application de la formule du volume d'une super-ellipsoïde (trouvée sur la page Wikipédia en anglais « Superellipsoid », consultée en Avril 2024) au cas particulier d'une super-quadratique, moyennant une manipulation rapide de la fonction B grâce à la propriété $\Gamma(n + 1) = n\Gamma(n)$.

² Il est intéressant de noter que si une formule analytique existe pour l'aire d'une courbe de Lamé 2D existe, aucune formule du périmètre n'existe. De même, si une formule analytique du volume d'une courbe de Lamé 3D existe, aucune formule simple n'existe pour sa surface.

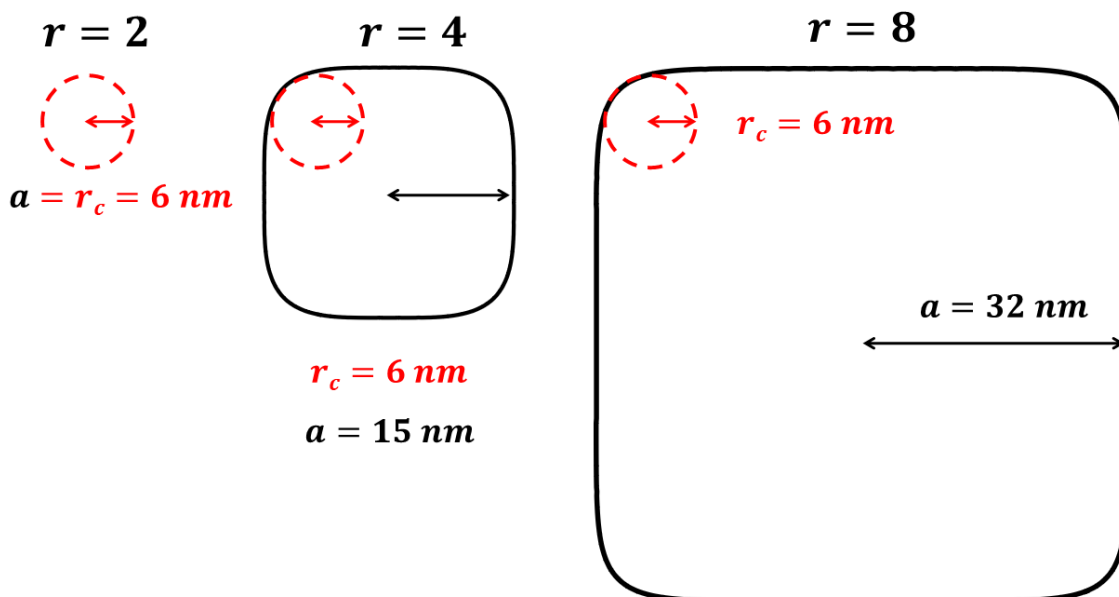


Figure III-8 Trois objets de même rayon de courbure $r_c=6$ nm) mais dont la taille et la forme réelle sont radicalement différentes.

Les rayons de courbure de la Figure III-8 ont été calculés par la formule suivante :

$$\frac{r_c}{2a} = \frac{2^{-\frac{1}{2}}}{r-1}$$

Que l'on utilise le rayon de courbure ou une courbe de Lamé, la taille et la forme d'un nanocube sont complètement décrites à partir d'un couple 'diamètre et rayon de courbure' ou 'diamètre et paramètre de forme de la courbe de Lamé'. Toutefois, la définition rigoureuse du rayon de courbure est lourde et donc complexe à utiliser en pratique. En comparaison, le paramètre de forme d'une courbe de Lamé contient toutes les informations sur la forme de l'objet considéré, indépendamment de sa taille. De plus, les courbes de Lamé peuvent être générées informatiquement par une simple boucle. En somme, le paramètre de forme est une variable parlante qui illustre de façon claire et précise la forme des AgNCs. Les courbes de Lamé seront donc utilisées par la suite pour modéliser des AgNCs d'arrondis différents.

III.4. Propriétés optiques et vibrationnelles des nanocubes d'argent

Les propriétés optiques de nano-objets plus ou moins arrondis (nanocubes, nanotriangles) ont déjà été étudiées par d'autres groupes. Il ressort de ces études que plus un objet dispose d'extrémités aigues (pointes, branches, point anguleux...), plus le champ électrique est exalté sur ces extrémités aigues (création de « points chauds ») et plus la LSPR est décalée vers le rouge.²³ Cela peut se comprendre par le fait que les électrons concentrés dans les pointes sont plus éloignés des ions positifs du réseau et donc

soumis à une force électrostatique moins forte, ce qui diminue l'énergie de la LSPR et donc la décale vers le rouge. Il est aussi établi que pour les AgNPs de taille supérieure à 15 nm, plus les AgNPs sont grandes, plus la LSPR est décalée vers le rouge.²⁴ L'originalité de l'approche suivie dans l'article ci-dessous est d'avoir modélisé les spectres d'extinction d'AgNCs de paramètres de forme différents en utilisant non pas des rayons de courbures ou des troncatures mais des courbes de Lamé 3D pour générer les cibles utilisées en DDA, puis d'avoir comparé ces calculs à des résultats expérimentaux.

Les propriétés vibrationnelles de nano-objets d'arrondis différents ont été en revanche moins étudiées. Deux articles rapportent des mesures de spectroscopie pompe-sonde sur des AgNCs monocristallins, mais un seul mode (ou deux pour les AgNCs de diamètre supérieur à 50nm) a été observé en raison des règles de sélection en spectroscopie pompe-sonde, et aucune dépendance envers l'arrondi n'a pu être mise en évidence car tous les AgNCs avaient un paramètre de forme d'environ 6.^{79,80} Deux articles rapportent des mesures LFRS sur des AgNCs.^{81,82} Contrairement à l'article présenté ci-après, les auteurs n'ont étudié ni la cristallinité, ni l'influence de la forme des AgNCs. Pourtant, les spectres LFRS obtenus sur nos AgNCs monocristallins montrent clairement l'éclatement du mode quadrupolaire en deux modes (E_g et T_{2g}), conséquence de l'anisotropie élastique de l'argent.

Au-delà de l'observation (inédite sur des nanocristaux d'argent) des deux modes caractéristiques de l'anisotropie élastique (E_g et T_{2g}), l'originalité de cet article est de sonder l'influence du paramètre de forme sur le mode T_{2g} . En effet, si les calculs prédisent que le mode E_g ne dépend pas du paramètre de forme, le mode T_{2g} montre une dépendance assez forte envers r , pour r compris en 2 et 10.

L'article ci-après décrit donc la complémentarité du TEM, de la LFRS et de la spectroscopie d'absorption UV-visible afin de caractériser la taille, la structure cristalline et l'arrondi d'AgNCs.

Référence de l'article : Vernier, C.; Saviot, L.; Fan, Y.; Courty, A.; Portalès, H. « Sensitivity of Localized Surface Plasmon Resonance and Acoustic Vibrations to Edge Rounding in Silver Nanocubes. » *ACS Nano* **2023**, acsnano.3c06990. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06990>

Sensitivity of Localized Surface Plasmon Resonance and Acoustic Vibrations to Edge Rounding in Silver Nanocubes

Charles Vernier,¹ Lucien Saviot,² Yinan Fan,¹ Alexa Courty,¹ and Hervé Portalès¹

¹Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 75005 Paris, France

²Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté, 21078 Dijon, Cedex, France

(*Electronic mail: herve.portales@sorbonne-universite.fr)

(*Electronic mail: lucien.saviot@u-bourgogne.fr)

Precise knowledge of the dependence of nano-object properties on their structural characteristics such as their size, shape, composition or crystallinity, in turn enables them to be finely characterized using appropriate techniques. Spectrophotometry and inelastic light scattering spectroscopy are non-invasive techniques that are proving highly robust and efficient for characterizing the optical response and vibrational properties of metal nano-objects. Here, we investigate the optical and vibrational properties of monodomain silver nanocubes synthesized by chemical route, with edge length ranging from around 20 to 58 nm. The synthesized nanocrystals are not perfectly cubic and exhibit rounded edges and corners. This rounding was quantitatively taken into account by assimilating the shape of the nanocubes to superellipsoids. The effect of rounding on their optical response was clearly evidenced by localized surface plasmon resonance spectroscopy and supported by calculations based on the discrete dipole approximation method. The study of their acoustic vibrations by high-resolution low-frequency Raman scattering revealed a substructure of the T_{2g} band, which was analyzed as a function of rounding. The measured frequencies are consistent with the existence of an anticrossing pattern of two T_{2g} branches. Such an avoided crossing in the T_{2g} modes is clearly evidenced by calculating the vibrational frequencies of silver nanocubes using the Rayleigh-Ritz variational method that accounts for both their real size, shape and cubic elasticity. These results show that it is possible to assess the rounding of nanocubes, including by means of ensemble spectroscopic measurements on well-calibrated particles.

The localized surface plasmon resonance (LSPR) of metal nano-objects is a feature well-known to be sensitive to many factors such as their size, shape, composition, environment and interaction with neighboring nanoparticles¹⁻⁴. In the last decades, continuing progress in the synthesis of noble metal nanoparticles with controlled morphologies, in particular *via* colloidal routes⁵, enabled to take advantage of such morphology-dependent properties for applications in various fields including, for instance, biosensing⁶, photothermal heating⁷, and surface-enhanced Raman spectroscopy^{8,9}. It turns out that the dependence of the properties of nano-objects on their characteristics can also be used as a tool for characterizing them. This approach, based on comparing their measured and computed responses, has already been applied on ensembles and single nano-objects by studying their optical absorption and scattering spectra^{1,10-12}. Similarly, the acoustic vibrations of nano-objects depend strongly on their size¹³⁻¹⁵, shape¹⁶⁻¹⁸, composition¹⁹⁻²², and environment²³⁻²⁶. In addition, investigating the vibrational properties of nanoparticles can yield additional information such as the size dispersion of the nano-objects²⁷, their elasticity^{20,28,29}, their crystalline structure³⁰⁻³³, and the mechanical coupling with their environment^{23,34}. The use of vibrations to investigate the mechanical coupling between nanoparticles in systems such as dimers³⁵⁻³⁸ or compact assemblies of nanoparticles^{39,40}, as well as the contact at the metal-dielectric interface in core-shell nanoparticles^{22,41}, has already proved highly successful. Non-contact spectrally⁴² or temporally^{25,43} resolved optical techniques are well suited for studying the vibrations of matrix-embedded or deposited noble metal nano-objects by taking advantage of their LSPR. Time-resolved pump-probe spectroscopy probes the modu-

lation of the LSPR frequency in nano-objects induced by the acoustic vibrations that are optically launched^{44,45}. This technique mainly enables the detection of totally symmetric acoustic modes such as the breathing mode. On the other hand, low-frequency Raman scattering (LFRS) experiments on nano-objects allow detecting different vibrational modes, including non-totally symmetric ones⁴⁶. This other spectroscopic technique is based on the modulation of scattering efficiency resulting from the periodic polarizability changes the vibrations induce⁴⁷. In addition, the inelastic light scattering process involved in metallic nano-objects benefits from various coupling mechanisms between the surface plasmon-polaritons and the confined vibrations within the nano-objects resulting in an exaltation of the plasmon-assisted Raman scattering under resonant excitation^{32,48-52}. These techniques are therefore complementary and powerful tools to address the vibrational properties of plasmonic nano-objects.

As mentioned above, a large variety of noble metal nanoparticles differing by their morphology, composition and internal structure have been characterized by using these techniques, either in ensemble or single-particle measurements. Among them, metal nanocubes (NCBs) have recently attracted a great deal of interest as promising candidates for applications in plasmonics, nanocatalysis and nanophotonics^{33,53-56}. In most cases, it appears that corners are rounded at the nanoscale⁵⁷, prompting a huge synthesis effort aimed at obtaining NCBs with the desired size and shape while precisely controlling their corner sharpness^{53,58}. Indeed, as some works dealing with NCBs have already shown, the edge rounding can play a decisive role by modifying their properties and significantly impact their effectiveness for applications^{3,55,59-62}. Measurements on single

objects or dimers deposited on a substrate are commonly used to correlate the properties of nano-objects with their morphology^{12,60,63}. This aims to avoid the recorded signal being obscured by the inhomogeneous broadening effect that occurs in ensemble-averaged measurements¹¹. However, unknown interactions between the nanoparticles and the substrate, as well as the need for perfect knowledge of the individual morphology of the nano-objects being studied often make it difficult to interpret the results of such experiments⁶³. Ensemble measurements are suitable to overcome this difficulty provided very well calibrated nano-objects can be synthesized^{24,53}. So far, only a few works have been published on the study of confined eigenvibrations of NCBs, by using spectroscopy techniques, either in the time^{64,65} or frequency domains^{63,66,67}. Such a lack of data and the failure, in most cases, to take into account the anisotropic elasticity of the materials, make it not possible to verify experimentally the effect of rounding on the vibrational frequencies, as expected from recent calculations⁶⁸.

In this work, we report highlights on very low frequency acoustic vibrations of Ag NCBs chemically synthesized with very narrow size and morphology (edge rounding) dispersions, as precisely determined by transmission electron microscopy analysis. The sensitivity of their optical response to the rounding is established through extinction measurements performed on colloidal solutions, and is also supported by electrodynamics calculations based on the Discrete Dipole Approximation (DDA) method. The acoustic vibrations of Ag NCBs are investigated by low-frequency Raman scattering (LFRS), with a high level of resolution for such ensemble measurements. This allows addressing accurately the impact of edge rounding of NCBs on their acoustic modes, as well as comparing the vibrational frequencies measured experimentally with those calculated by taking into account both the NCB size, shape and cubic elasticity.

RESULTS AND DISCUSSION

Various batches of monodomain Ag NCBs were synthesized using the chemicals and protocols^{69,70} described in the METHODS section. The NCBs issued from these batches have different edge lengths and roundings. As mentioned above, this work goes far beyond controlling the size of Ag NCBs. It aims at precisely characterizing the impact of the edge rounding on both the LSPR and acoustic vibrations. Indeed, so-called NCBs are not perfect cubes but actually exhibit rounded edges and corners which can not be ignored due to their small sizes, as shown in Figure 1A. To quantify such a rounding, the studied Ag NCBs are modeled by superellipsoids whose surface is defined by the implicit equation:

$$\left|\frac{x}{a}\right|^r + \left|\frac{y}{a}\right|^r + \left|\frac{z}{a}\right|^r = 1 \quad (1)$$

where a is the half-length along the x , y and z axes, and $r > 0$ controls the rounding of the shape edges. We introduce the parameter $e = 2a$ as being the edge length of the cube in which the superellipsoid is inscribed. r will be referred to as the

TABLE I. NCB size, e , radius of curvature, r_c , and rounding parameter, r , as derived from TEM analysis and calculation of the d_{110}/d_{100} ratio. The characteristic size, $V^{1/3}$, related to each sample is also provided.

sample	e (nm)	r_c (nm)	r	$V^{1/3}$ (nm)
NCB(2.8)	26.0 ± 3.1	8.0 ± 2.5	2.8 ± 0.3	22.9
NCB(3.6)	20.3 ± 1.9	4.6 ± 1.5	3.6 ± 0.5	18.7
NCB(4.7)	35.5 ± 2.5	5.9 ± 1.7	4.7 ± 0.7	33.7
NCB(7.7)	58.0 ± 4.8	5.6 ± 2.0	7.7 ± 1.6	56.7

rounding parameter in the following. Indeed, it provides a quantitative assessment of the edge and corner rounding characterizing each batch of Ag NCBs. The shape evolves from that of a sphere ($r = 2$) to the one of a perfect cube at the limit $r \rightarrow \infty$ (see Figure S1 in SI). Progressively increasing the r -value, from the former to the latter of these two cases, leads to shapes that reproduce well rounded cubes with sharper and sharper edges and corners. Assimilating the synthesized NCBs to superellipsoids allows to satisfactorily model their shape. This will be very helpful when calculating their extinction coefficient or vibrational frequencies while properly accounting for their rounding. Cross-sections of the superellipsoids along the xy , yz or zx planes are superellipses related to the same r -value. They correspond to the external shape as seen in a top view as in TEM images. As an example, Figure 1B shows a superellipse with rounding parameter $r = 3.6$. In the following, each sample will be named NCB(r), replacing r by the mean rounding parameter determined for the corresponding batch of Ag NCBs.

Together with the r -value of the rounding parameter, each NCB is also characterized by its size identified here as being the length e aforementioned. The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of one single Ag NCB presented in Figure 1A reveals its monodomain structure, which is terminated by $\{100\}$ facets, as illustrated by the power spectrum shown in the inset of Figure 1A. From that observation, the mean r -value characterizing each batch of NCBs was assessed thanks to the d_{110}/d_{100} ratio calculated from at least 50 NCBs, where d_{110} and $d_{100}(=e)$ are the lengths of the nanocrystal along the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions (Figure S2). TEM images of Ag NCBs issued from the various samples are shown in Figure 2 along with the corresponding size histograms. The mean values of both the NCB size and rounding parameter estimated for each sample are given in Table I. The increase in both e and r observed for samples NCB(3.6), NCB(4.7), and NCB(7.7), which were prepared using the same protocol, indicates that these two parameters are not independent for these three samples, *i.e.* the larger the NCBs, the sharper their edges. However, it should be noted that in terms of shape, NCB rounding is not correlated with an increase in their radius of curvature, r_c . To illustrate this, the radii of curvature of the NCBs were calculated and their values reported in Table I. With the exception of the most rounded NCBs from sample NCB(2.8), which have a significantly larger radius of curvature than the others, the NCBs from the other three samples exhibit similar radii of curvature.

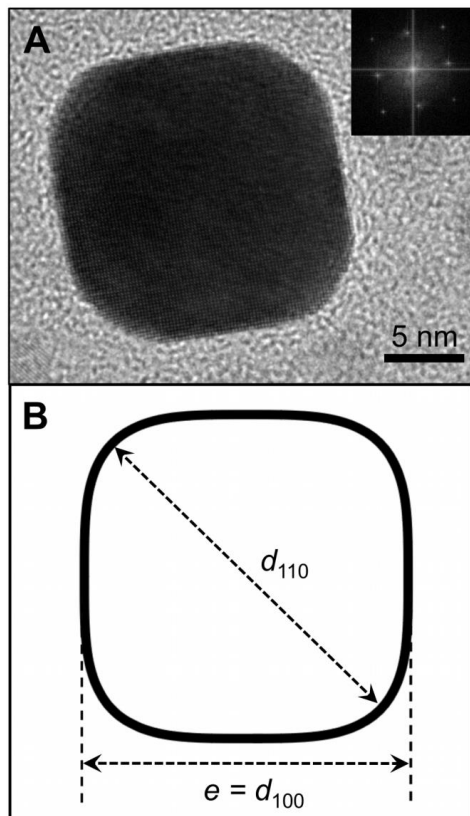


FIG. 1. HRTEM observation and modeling the cross section of the NCBs. (A) HRTEM image and power spectrum of one single Ag NCB issued from sample NCB(3.6). (B) Superellipse profile related to $r = 3.6$, as determined from the ratio of the d_{110} by d_{100} lengths.

Localized surface plasmon resonance

Extinction spectra of the colloidal solutions were recorded using a Varian 50 Scan spectrophotometer after two washing steps. The measured extinction spectra are shown in Figure 3A–D. Each spectrum is dominated by an absorption band corresponding to the LSPR of the NCBs. While an electric dipolar plasmon mode is responsible for the major contribution to the spectrum, weaker bands and shoulders observed at lower wavelengths originate from higher-order plasmonic modes. These additional bands are due to quadrupole and octupole plasmon resonances localized at the corner and edges of the NCBs.⁷¹ As already reported in the literature^{3,4,55} and as will be confirmed below through numerical simulations, these additional plasmon modes are characteristic of cubic

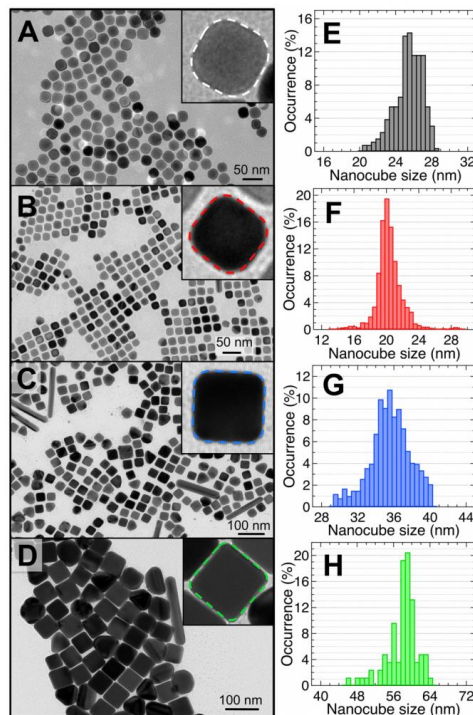


FIG. 2. TEM images and size histograms of Ag NCBs. Typical TEM images of NCBs issued from the various samples are shown: (A) NCB(2.8), (B) NCB(3.6), (C) NCB(4.7), and (D) NCB(7.7). Each inset shows a zoom of one single NCB outlined with a superellipse whose profile is designed from the sample related r -value. The size histograms (E)–(H) are plotted next to the corresponding TEM image.

nanoparticles. Hence, observation of these bands in the extinction spectrum of nanoparticles dispersed in aqueous solution may confirm they are cubic in shape. Such a correlation has been previously experienced for NCBs with similar structural features and optical spectra than those studied here.⁵⁵ No quadrupolar or octupolar modes is visible on the low wavelength side of the LSPR band in sample NCB(2.8) (Figure 3A). The difficulty to discern them in that sample may be due to the fact that the NCBs have the lowest rounding parameter or, equivalently, the roundest edges and corners. From Figure 3B–D, it is straightforward to note that the position of the LSPR band maximum changes from one sample to the other, redshifting significantly for increasing size and rounding parameter. More specifically, it is centered on wavelengths of $\lambda_{\text{LSPR}} = 405, 428$ and 465 nm for samples NCB(3.6), NCB(4.7) and NCB(7.7), in order of increasing e and r values (Table I). For sample NCB(2.8), toluene was used

as solvent to redisperse the NCBs whereas water was used for the three other samples. As the refractive indices of these two solvents are different, the wavelength at the band maximum measured in sample NCB(2.8), *i.e.* $\lambda_{\text{LSPR}} = 417\text{ nm}$, cannot be directly compared with the others.

In contrast with the main LSPR band behavior, it should be noted that the wavelength of the other plasmon modes do not exhibit any clear dependence on size nor rounding parameter. This shows that the dipolar mode is much more sensitive to changes in edge and corner rounding than higher-order plasmonic modes. It should be noted that similar results have already been reported in the case of single Ag NCBs in the vicinity of a dielectric substrate.⁶⁰ However, the presence of the substrate and the strong difference in dielectric sensitivity between the dipolar and quadrupolar plasmon modes make it difficult to quantitatively compare these previous results with the present ones, where no substrate modifies the optical response of the NCBs in solution. Looking now at Figure 3C, one observes the emergence of a broad shoulder on the high wavelength side of the LSPR band, around 480 nm. Conversely, the spectra measured for samples NCB(2.8) and NCB(3.6) exhibit no similar shoulder. This latter is likely to come from the residual presence, in the colloidal solution, of nanoparticles having shapes such as truncated tetrahedra, pyramids as well as elongated particles, as seen in Figure 2C. Nanoparticles with similar shapes are also visible in TEM image of sample NCB(7.7) (Figure 2D). We would therefore expect to observe the corresponding feature on the spectrum of sample NCB(7.7), but it is not the case. This is likely due to the redshift and broadening of the main LSPR band for this sample, which prevent observing such a shoulder in the experimental extinction spectrum.

Electrodynamics calculations carried out by the DDA method

To support the interpretation of our extinction measurements, simulations were performed to calculate the extinction spectra of rounded silver NCBs with similar r parameters as those estimated for the various samples. As illustrated by the comparison made in Figure 3A–D, a pretty good agreement is found between the calculated and the measured spectra for all samples. This argues for the quality of the samples regarding their size and shape distributions and confirms that they only contain a low amount of nanoparticles with undesired shapes. This also agrees with the narrow size and shape dispersions of the NCBs observed by TEM (Figure 2A–D). As mentioned earlier, a correlation exists nevertheless between the NCB size and rounding, which makes it difficult to discern experimentally the respective effect of these two parameters on the LSPR band. The numerical simulation provides an easy way for overcoming such a limitation. Fixing the superellipsoid size to $e = 20\text{ nm}$, extinction spectra were first calculated when varying the rounding parameter in the range $2 \leq r \leq 8$. The corresponding spectra are plotted in Figure 4A, showing the significant increase of λ_{LSPR} with r . As illustrated by the inset of Figure 4A, in the considered range of variation in r , the dependence of the wavelength λ_{LSPR} at maximum of the major

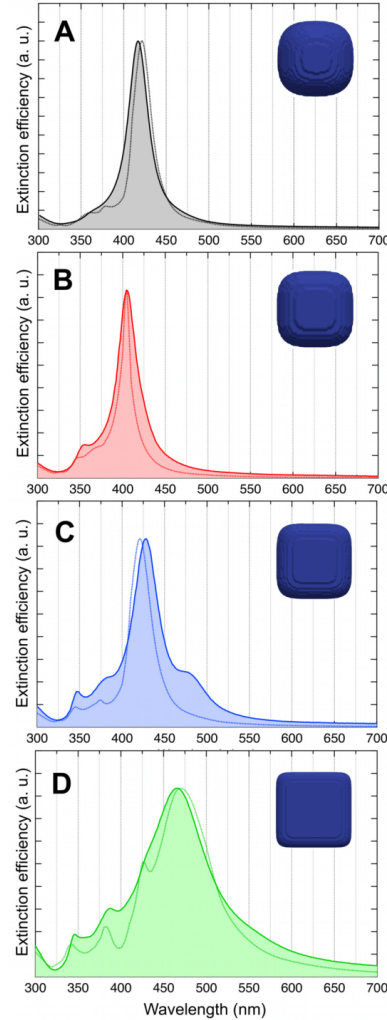


FIG. 3. **Comparison of the measured and calculated extinction spectra.** Measured extinction spectra (continuous lines) are plotted along with those calculated by using the DDA method (dotted lines) for the different samples: (A) NCB(2.8), (B) NCB(3.6), (C) NCB(4.7), and (D) NCB(7.7). Toluene was used as solvent in sample NCB(2.8), whereas water was used in the other samples. All the spectra are normalized at maximum. A front view of the superellipsoid used as target in the DDA simulation is depicted in each graph.

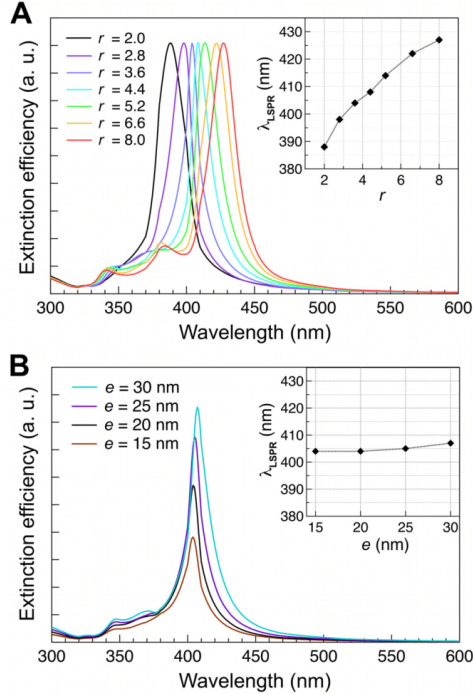


FIG. 4. Extinction spectra of Ag superellipsoids calculated using the DDA method. From left to right in panel (A), the superellipsoid size is fixed to $e = 20$ nm, while the rounding parameter r is progressively increased from 2.0 to 8.0. All spectra are normalized to the extinction maximum. The inset shows the variation of the wavelength at maximum, λ_{LSPR} , as a function of r . From bottom to top in panel (B), the size e is increased from 15 to 30 nm, while keeping the rounding parameter constant ($r = 3.6$). The inset shows the variation of λ_{LSPR} as a function of e .

contribution is nearly linear with r . This behavior is in good qualitative agreement with what is described elsewhere⁵⁵ for similar Ag NCBs as those presented here with $r > 3$. Then, fixing the rounding parameter to $r = 3.6$, extinction spectra of Ag superellipsoids of various sizes were calculated with the size e ranging from 15 to 30 nm. As observed in Figure 4B, in contrast with the effect of the rounding parameter, the wavelength λ_{LSPR} exhibits only a slight dependence on size e . These results show the extent to which the rounding parameter can play a decisive role in the optical response of Ag NCBs, especially through the shift of the LSPR band its change can induce. The very good quantitative agreement between the experimental results and the DDA calculations shows the validity of approximating the shape of the NCBs with superellipsoids. The same approximation will be used in the following for the acoustic vibrations.

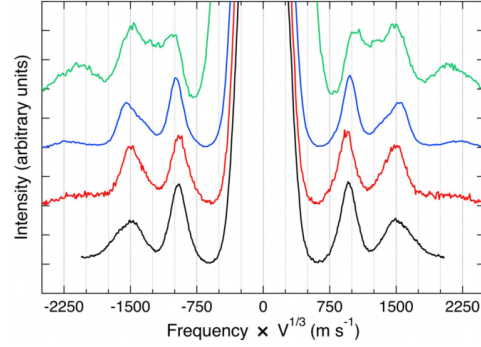


FIG. 5. Stokes/anti-Stokes LFRS spectra of Ag NCBs. From bottom to top of the figure, the LFRS spectra were recorded from samples NCB(2.8), NCB(3.6), NCB(4.7), and NCB(7.7), respectively. The spectra are plotted as a function of the frequency shift multiplied by the characteristic NCB size, $V^{1/3}$. For clarity, they are also independently scaled and vertically shifted.

Acoustic vibrations studied by low-frequency Raman scattering

Following a previous theoretical work on the vibrations of nano-objects with rounded and sharp corners⁶⁸, we propose to evidence experimentally the influence of the edge rounding of Ag NCBs on their acoustic vibrations. The confined acoustic eigenmodes frequencies of nanocrystals having the same shape scale as the inverse of one of their characteristic lengths. Perfect cubes have frequencies that scale as the inverse of their edge length ($1/e$).^{64,65,67} For NCBs with rounded edges, a characteristic dimension is the length of the edge of the cube it is inscribed in. However, the vibration frequencies vary with their shape, *i.e.*, the rounding of the edges. The cubic root of the volume is a better characteristic length in this context, as already demonstrated in Ref. 68. Therefore, to compare the Raman spectra from our NCBs with different edge lengths and rounding, the LFRS spectra of all samples were scaled by plotting them in Figure 5 as a function of the frequency shift, ν , multiplied by the cubic root of the related superellipsoid volume, $V^{1/3}$ (see Table I). On the abscissa, the product $\nu \times V^{1/3}$ is expressed in m s^{-1} . As will be seen later on, when discussing the calculated normalized frequencies, for each vibration mode of NCBs, the product $\nu \times V^{1/3}$ remains roughly constant over the range of variation in r considered here. This is interesting because a given eigenmode is thus associated with a singular normalized frequency, making it much easier to assign the Raman bands as well as to compare the spectra of the various samples between them. By focusing on the signal recorded below 1800 m s^{-1} , one discerns two bands whose profile is reminiscent of the Raman signal observed from monodomain quasispherical gold nanocrystals⁷². It originates mainly from the cubic structure of the lattice. This splitting of the most intense Raman peak due to the cubic lattice structure has recently been confirmed

by calculating the Raman intensities^{73,74}. This attests that most of the NCBs studied in this work have a single-crystal structure, as shown by HRTEM analysis. Based on previous calculations⁶⁸, the band centered slightly below 1000ms^{-1} is unambiguously assigned to the lowest frequency E_g mode of Ag NCBs, while the one around 1500ms^{-1} is attributed to acoustic vibrations with the T_{2g} irreducible representation. Actually, the profile of this second band evolves from one spectrum to the other, revealing the multi-component nature of the band. It is reasonable to assume that a moderate variation in r changes both the relative intensities and positions at maximum of these components resulting in the observed change in the profiles. The band emerging above 2000ms^{-1} matches the lowest frequency A_{1g} vibrational mode of the NCBs and will be discussed later.

Acoustic vibrations: Numerical investigation

To go further in the interpretation of the measured LFRS signal and describe more precisely the sub-structure of the T_{2g} band and the peak at higher frequency, multiplex fitting of the spectra was performed. The Stokes and anti-Stokes parts of each spectrum were treated independently by using lorentzians. All the data resulting from the fit are detailed in SI. The spectra along with the fitting curves are plotted for the different samples in Figures S3–S6. The frequency of the lorentzians at maximum and their full width at half maximum (FWHM) are provided in Tables S3–S6. As might be expected from the change in profile of the T_{2g} band observed in Figure 5, the fit of the spectra is consistent with the existence of two underlying components. The Stokes spectrum recorded from sample NCB(4.7) is plotted together with the fitting curves in Figure 6A. From this example, one discerns the splitting of the T_{2g} band. We note that a similar splitting is observed for all the other samples. The good agreement between the frequencies and FWHM of the bands observed in the Stokes and anti-Stokes parts argues for the reliability of the multiplex fitting. Indeed, taking into account the Stokes and anti-Stokes components of the LFRS spectra serves a dual purpose: Firstly, the symmetry in both frequency shift and intensity of the bands observed between the two parts of the spectrum ensures that each band, or structured band component, arises from the inelastic light scattering by some Raman active NCB eigenvibrations. This allows to distinguish these bands from any spurious signal, such as the potential observation of secondary modes of the laser source, for instance. Secondly, for greater reliability in our measurements, the experimental frequency related to each vibration mode is evaluated as the mean value of the Stokes and anti-Stokes frequencies derived from the fit. As explained above, the normalized frequencies ν_{exp} , expressed in units of ms^{-1} , were then determined for each vibrational mode by multiplying the mean measured frequency by the characteristic size of the rounded NCBs (Table I), that is :

$$\nu_{exp} = \frac{|v_{AS}| + v_S}{2} \times V^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

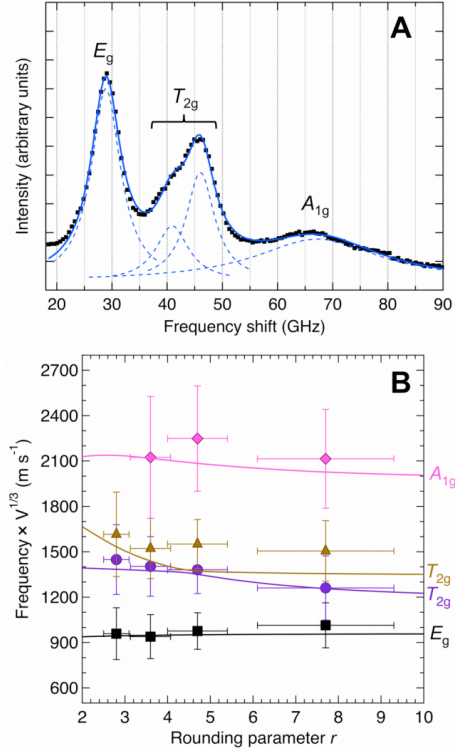


FIG. 6. **Multiplex fitting of a LFRS spectrum and comparison of the measured frequencies of acoustic eigenmodes with calculated ones.** (A) Stokes LFRS spectrum of Ag NCBs recorded from the sample NCB(4.7) (black square dots) and plotted along with the lorentzians (blue dashed curves) derived from the multiplex fitting of the data. (B) Plots versus r of the branches corresponding to normalized frequencies ($\nu \times V^{\frac{1}{3}}$) as calculated for E_g (black curve), T_{2g} (purple and brown curves) and A_{1g} (pink curve) vibrations of Ag superellipsoids with cubic elasticity. Data points correspond to the experimental normalized frequencies (see ν_{exp} in Table II). Black squares are reported for E_g mode, purple circles and brown triangles for T_{2g} modes and pink diamonds for A_{1g} mode. The horizontal error bars correspond to the standard deviation of r while the vertical ones take into account both the errors on e and ν .

where ν_{AS} and ν_S are the frequency shifts at maximum of the lorentzians issued from the fit of anti-Stokes and Stokes LFRS spectra, respectively. These experimental normalized frequencies are compared in Table II with the ones calculated by using the Rayleigh-Ritz (RR) variational method, for the corresponding superellipsoid shape and cubic elasticity⁶⁸.

The experimental and calculated values are listed in Table II. To obtain a fair agreement between the experimental and calculated frequencies we used $\rho = 10.49\text{g cm}^{-3}$, $C_{11} =$

TABLE II. Comparison of the normalized frequencies, in units of m s^{-1} , derived from experimental data (v_{exp}) with those calculated using the Rayleigh-Ritz variational method (v_{RR}) for the E_g , T_{2g} and A_{1g} modes of rounded Ag NCBs with cubic elasticity.

Sample	Mode	v_{exp}	v_{RR}
NCB(2.8)	E_g	958 ± 171	944
	T_{2g} (#1)	1448 ± 231	1384
	T_{2g} (#2)	1615 ± 279	1533
	A_{1g}	N/A	2137
NCB(3.6)	E_g	939 ± 145	948
	T_{2g} (#1)	1403 ± 197	1375
	T_{2g} (#2)	1522 ± 199	1438
	A_{1g}	2124 ± 402	2118
NCB(4.7)	E_g	976 ± 121	951
	T_{2g} (#1)	1381 ± 157	1351
	T_{2g} (#2)	1551 ± 162	1372
	A_{1g}	2248 ± 348	2084
NCB(7.7)	E_g	1014 ± 149	955
	T_{2g} (#1)	1261 ± 212	1257
	T_{2g} (#2)	1505 ± 200	1356
	A_{1g}	2114 ± 327	2027

128.0 ± 6.4 GPa, $C_{12} = 89.4 \pm 4.5$ GPa, and $C_{44} = 46.3 \pm 0.5$ GPa. The C_{ij} coefficients differ by less than 5% from those reported for silver⁷⁵. The Zener ratio, $Z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$, is about 2.4 ± 0.7 . It is a measure of anisotropy in cubic materials. Its value is $Z = 1$ for an isotropic material and $Z = 3$ for a perfect silver crystal. The slight loss of elastic anisotropy in our samples may result from defects in the lattice structure of our NCBs. It may also come from the small amount of twinned nanocrystals.

The graph shown in Figure 6B takes us a step further in analyzing the results. Plotting the RR normalized frequencies, v_{RR} , of the different vibrational modes as a function of the rounding parameter gives rise to four branches that satisfactorily follows the experimental points, as previously revealed from the comparison in Table II. The A_{1g} and E_g frequencies hardly depend on r . However, it is worth noting that the T_{2g} vibrations behave very differently in this r range. The substructure observed in the Raman spectra is not a real splitting because the symmetry of all the NCBs is the same (same point group) but rather the anticrossing pattern of two T_{2g} branches between $r = 4$ and $r = 5$. This pattern is related to a change in the nature of the vibrations from one side to the other of the anticrossing pattern. The vibrations of the lower frequency T_{2g} mode for $r < 4$ are similar to those of the higher frequency T_{2g} mode for $r > 5$, and reciprocally. The deformation associated with the two modes are illustrated in Figure 7 (see also the animations available in SI). They originate from the fundamental spheroidal $\ell = 2$ (quadrupolar) and torsional $\ell = 3$ vibrations of the isotropic sphere. The first one is at lower frequency for a sphere and higher frequency for a cube. Note that the observation of such an anticrossing is quite rare. It has been investigated for core-shell nanoparticles with time-resolved pump-probe transient absorption measurements when varying the thickness of the shell^{22,41} but, to the best of our knowledge, it has not been reported for simple nanoparticles. Another difference can be spotted in the FWHM of the T_{2g} bands

obtained from the multipeak fitting of the LFRS spectra (Tables S3–S6 in SI), which we relate to the change in nature of the vibrations. For sample NCB(2.8), the FWHM of the E_g band is close to that of the lower frequency T_{2g} mode. However, it is closer to that of the higher frequency T_{2g} mode for the other samples with larger rounding parameter r . We tentatively assign this behavior to the different inhomogeneous broadening resulting from the dependence of the frequency of these modes on the exact shape of the nanocrystals. The “quadrupolar-like” modes are quite robust with respect to the shape of the nanocrystals and vary mostly as $V^{1/3}$, as explained above. Therefore, the inhomogeneous broadening of this peak is mainly related to the volume distribution. Torsional-like vibrations are more sensitive to the actual shape because the motions are similar to rotations and the torques involved depend on the distance from the center. Scattering by torsional-like modes is very unusual but in the present case, none of the two T_{2g} modes is purely torsional due to the anti-crossing. We can also note that a torsional vibration does not change the shape of a sphere, but it does change the shape of a cube. This difference may activate the surface scattering mechanism in non-spherical NCBs which does not apply for torsional vibrations in isotropic spheres. It originates from the strong sensitivity of the localized surface plasmon resonance to the shape of the nanoparticles.

The peak at higher frequency is assigned to the lowest frequency A_{1g} mode. Note that this mode is not the “breathing-like” mode whose normalized frequency is above 2600 m s^{-1} . It corresponds to the spheroidal $\ell = 4$ vibration of an isotropic sphere and is Raman inactive in that case. This strong selection rule does not hold anymore when the symmetry becomes cubic. Still, this Raman peak is not observed for a sphere made of cubic material⁷². In the present case, its intensity increases as the shape evolves toward a cube. In addition, it is significantly larger for NCB(7.7). This quick evolution of the intensities of this additional T_{2g} peak and the A_{1g} peak between NCB(4.7) and NCB(7.7) is unexpected. We assign it to the larger size and the arrangement of the NCBs in NCB(7.7). Indeed, the NCBs seem to be much closer for this sample in Figure 2 than for the other ones. As a matter of fact, whatever the sample considered in this work, the edge-to-edge distance s between NCBs, after deposition on a silicon substrate, mainly depends on surface chemistry and hardly fluctuates from sample to sample. At nearly fixed distance s , the relative inter-nanoparticle distance s/e logically decreases for increasing NCB edge length e , being lowest for the sample NCB(7.7). As previously reported for gold nanorods, inter-nanoparticle electromagnetic interactions increase when the ratio s/D of the distance between the nanoparticles to their size decreases. As a result, the usual Raman selection rules are relaxed and inelastic scattering of light becomes possible by other vibrations, such as the spheroidal ones with $\ell > 2$ for isotropic spheres³⁶.

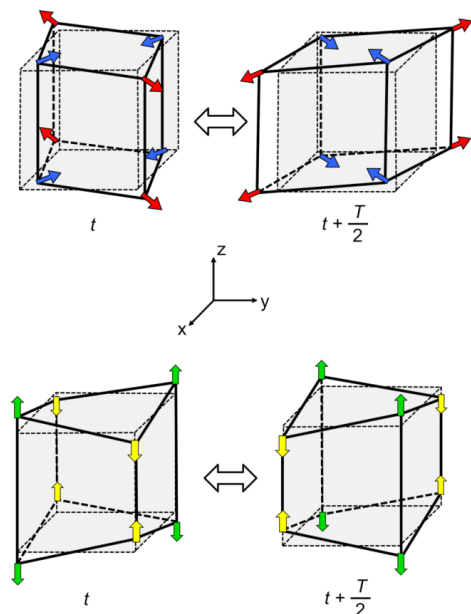


FIG. 7. Illustration of the two T_{2g} modes for a cube. The “quadrupolar-like” mode depicted at the top, involves compression (blue arrows) and expansion (red arrows) motions along the diagonals in the xy plane while the “torsional $l = 3$ ”-like mode, at the bottom, involves compression (yellow arrows) and expansion (green arrows) motions of the edges along the z direction. These modes are represented at two instants t and $t + \frac{T}{2}$ that differ by half of their period T , when the displacement amplitude is maximum. In each case, the cube at rest is shown in light gray with dotted lines.

CONCLUSION

Silver nanocubes of various sizes were synthesized by chemical routes. We obtained different batches of nanocubes characterized by a small dispersion both in size and shape. The actual nanocube shapes with more or less rounded edges are conveniently modeled by superellipsoids. Extinction measurements supported by DDA calculations demonstrate the significant impact of edge rounding on the localized surface plasmon resonance, with a significant redshift in its main component as the edges become sharper. The shift of this band induced by a modest variation in the rounding parameter is much more pronounced than the one produced by a change in the nanocube size at fixed rounding parameter. Using low-frequency Raman scattering spectroscopy, edge rounding is also demonstrated to have a significant effect on the acoustic vibrations of nanocubes through the rounding dependent $V^{\frac{1}{3}}$ scaling but also through the T_{2g} band substructure. The variations of the frequencies and FWHM as a function of the

rounding parameter regarding both T_{2g} modes suggest that these modes change in nature, in agreement with what is expected from the calculated anti-crossing pattern. In addition, the Raman spectra are shown to also depend on the arrangement of the nanocubes. Scattering by additional modes occurs when the inter-nanoparticle electromagnetic interaction increases, *i.e.*, for decreasing values of the ratio of the inter-nanocube distance to the size of the nanocube. Extension of this work to analyze the dependence of the inelastic light scattering signal recorded from rounded nanocubes upon change of the excitation wavelength will be of great interest for studying the acousto-plasmonic interaction in such nanoobjects. Experimental data on this subject would support in particular the recent development of numerical models to calculate the Raman intensity^{73,74} for non-spherical elastically anisotropic nanoparticles.

METHODS

Syntheses of rounded Ag NCBs

To carry out the syntheses described below, all the chemicals were used as received: Silver nitrate (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), sodium borohydride (Acros Organics Chemicals, $\geq 96\%$), cetyltrimethylammonium chloride (TCI, $\geq 95\%$), silver trifluoroacetate (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), L-ascorbic acid (Alfa Aesar, $\geq 98\%$), dichlorobenzene (Sigma-Aldrich, 99%), Oleylamine (Sigma-Aldrich, $\geq 80\%$). Solutions were made with ultrapure water ($18.2\text{M}\Omega\text{cm}$) and fresh daily prepared.

Synthesis of roundest Ag NCBs related to sample NCB(2.8) (following the protocol described in Ref. 69): 0.06mmol of CF_3COOAg were added to 2mL of oleylamine in a round bottom flask and were stirred at 30°C for at least 30min to ensure dissolution of the Ag precursor. Then, 100mL of dichlorobenzene were added and the temperature was raised to 165°C at a rate of 300°C/h , and was kept at this temperature with stirring during 12h under air atmosphere. The solution was then cooled to room temperature before being washed with a toluene:acetone ratio of 1:1 and centrifuged at 2000rpm for 5min. The supernatant was removed and the precipitate was dispersed in toluene. This step was repeated once and Ag NCBs were finally redispersed in toluene and concentrated for TEM analysis and LFRS measurements.

Synthesis of Ag NCBs with higher rounding parameters ($r > 3$): A seed mediated protocol published elsewhere was used⁷⁰. The latter is based on the preparation of two solutions, *i.e.* the seed and growth solutions, as follows. For the seed solution, 25 μL of AgNO_3 (0.1M) were added to 9.5 mL of a CTAC solution (0.5mM) under slow stirring in a 20mL glass vial. After 5min, 450 μL of freshly made NaBH_4 (0.02M) was added in one stroke under strong stirring. The solution immediately turned yellow. The seeds solution was aged at 30°C for 30min with stirring. The seeds solution was then wrapped in aluminum foil to be aged for 10 days at room temperature without disturbance. For the growth solution, 40mg of CTAC, 100 μL of aqueous CF_3COOAg (0.1M) and 1000, 300 or 50 μL of aged seeds were added to a 20mL vial for

samples NCB(3.6), NCB(4.7), and NCB(7.7), respectively. MilliQ water was added, so that the total volume in the vial is 9 mL. The growth solution was set in water bath at 60°C for 20 min, while stirring. Then, 1 mL of ascorbic acid (0.1 M) was added. After 90 min, the reaction was stopped and the Ag NCBs were centrifuged (at 22000 g for NCB(3.6), 6000 g for NCB(4.7), and 2000 g for NCB(7.7)) twice for 15 min and redispersed in CTAC (1 mM). After the second washing step, the Ag NCBs were redispersed in a smaller volume of water to concentrate them before their characterization by TEM imaging and LFRS measurements. This second protocol allows synthesizing Ag nanocrystals whose final size and shape depend on the relative amount of seeds and chloride ions in solution. By decreasing the concentration of seeds at fixed concentration of Cl⁻, the size of the formed nanocrystals increases while their shape evolves towards that of NCBs with sharp edges.⁷⁶ This might explain the simultaneous increase in both e and r that is observed for NCBs issued from samples NCB(3.6), NCB(4.7), and NCB(7.7), successively.

TEM and HRTEM analysis

To estimate experimentally both the NCB size and the mean rounding parameter, imaging of the synthesized NCBs was performed by using JEOL 1011 and JEOL 2011 microscopes for conventional TEM and HRTEM, respectively. The samples were prepared by depositing 2 μ L of colloidal solution onto a copper grid covered by an amorphous carbon film. The size distributions were determined using the NIH ImageJ software over a batch of hundreds of particles. In practice, the NCB sizes were indirectly estimated by means of the superellipse surface provided by numerical analysis of the TEM images (see Figure S2 in SI).

Electrodynamics calculations by the DDA method

The calculations were carried out by using the Discrete Dipole Approximation (DDA) method⁷⁷ applied in the DDSCAT 7.3 freely available open-source software package⁷⁸. The DDA method is well suited and commonly used for calculating the absorption coefficients of metal particles having irregular shapes^{3,4,79}. The dielectric function of silver published by Johnson and Christy⁸⁰ was chosen over other data sources because it appears to describe more reliably perfect crystalline nanoparticles⁶⁰. This dielectric function was nevertheless size corrected within the frame of the Drude model based on a geometric approach⁸¹. For all calculations, the interdipole distance d was fixed to 0.5 nm and the superellipsoid target was created using the in-built shape generator SUPPELLIPS recently implemented in the DDSCAT 7.3.3 distribution⁷⁸. The refractive index of the surrounding medium was set to that of water ($n = 1.33$), except for sample NCB(2.8), for which it was set to the one of toluene ($n = 1.49$). The other fitting parameters involved in the program to model each superellipsoid are quoted in Table S2 in SI.

Low-frequency Raman scattering measurements

LFRS measurements were performed using a TFP-2 HC high contrast spectrometer. This instrument is a six-pass vernier tandem Fabry-Pérot interferometer⁸² with a typical contrast of more than 10^{15} and a finesse of 120. It is primarily designed to perform inelastic light scattering measurements at ultra-low frequency, and is therefore perfectly suited to studying the acoustic vibrations of nano-objects. The scattered light was collected in backscattering configuration with a $\times 100$ microscope objective. The excitation source was a frequency doubled Nd-YAG solid state laser emitting at 532.2 nm and the H10682-210 multi-pixel photon counting module from Hamamatsu was used for the detection. For these measurements, Ag NCBs were deposited by drop-casting onto a silicon wafer using 5 μ L of concentrated solutions.

Rayleigh-Ritz variational method

RR calculations were carried out using the xyz algorithm introduced by Visscher *et al.*⁸³ and applied to superellipsoids made of cubic silver. The lengths and rounding parameters along x , y and z are identical and the 100 directions of the cubic lattice structure of silver are along x , y and z resulting in nanocrystals having the cubic symmetry (point group O_h). This symmetry was taken into account to speed up the calculations by considering the eigenvibrations of each irreducible representation separately. These calculations can be reproduced and visualized online⁸⁴.

SUPPORTING INFORMATION

The following files are available free of charge.

- Ag-nanocubes-SI.pdf: Details on the calculation of the superellipsoid volume and the superellipse surface area. Table quoting the fitting parameters used in DDA simulation. LFRS spectra recorded for all the samples and data resulting from their multiplex fitting summarized in separate tables.
- Eg.mp4: Animation showing the motions of a cube (superellipsoid with $r = 100$) in the E_g mode.
- T2g-1.mp4: Animation showing the motions of a cube (superellipsoid with $r = 100$) in the "torsional $\ell = 3$ "-like T_{2g} mode.
- T2g-2.mp4: Animation showing the motions of a cube (superellipsoid with $r = 100$) in the "quadrupolar-like" T_{2g} mode.
- A1g.mp4: Animation showing the motions of a cube (superellipsoid with $r = 100$) in the A_{1g} mode.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. N. Goubet from Sorbonne Université (MONARIS, UMR 8233 CNRS-SU) for imaging nanocubes by HRTEM. HP thanks Dr. A. Girard from the same lab for his help in setting up the tandem Fabry-Pérot interferometer used in this work. LS acknowledges support by the EIPHI Graduate School (Contract ANR-17-EURE-0002).

- ¹K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
- ²K.-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* **110**, 19220–19225 (2006).
- ³B. J. Wiley, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, "Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis," *J. Phys. Chem. B* **110**, 15666–15675 (2006).
- ⁴C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806–3819 (2007).
- ⁵T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, and J. Feldmann, "Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles," *Adv. Mater.* **22**, 1805–1825 (2010).
- ⁶J. R. Mejía-Salazar and O. N. J. Oliveira, "Plasmonic biosensing," *Chem. Rev.* **118**, 10617–10625 (2018).
- ⁷L. Jauffred, A. Samadi, H. Klingberg, P. M. Bendix, and L. B. Oddershede, "Plasmonic heating of nanostructures," *Chem. Rev.* **119**, 8087–8130 (2019).
- ⁸L. Chapuis, P. Aubertin, S. Joiret, I. T. Lucas, E. Maisonhaute, and A. Courty, "Tunable sers platforms from small nanoparticle 3d superlattices: A comparison between gold, silver, and copper," *Chem. Phys. Chem.* **18**, 3066–3075 (2017).
- ⁹C. Zong, M. Xu, L.-J. Xu, T. Wei, X. Ma, X.-S. Zheng, R. Hu, and B. Ren, "Surface-enhanced raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges," *Chem. Rev.* **118**, 4946–4980 (2018).
- ¹⁰O. L. Muskens, G. Bachelier, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Brioude, X. Jiang, and M.-P. Pileni, "Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod," *J. Phys. Chem. C* **112**, 8917–8921 (2008).
- ¹¹A.-I. Henry, J. M. Bingham, E. Ringe, L. D. Marks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles," *J. Phys. Chem. C* **115**, 9291–9305 (2011).
- ¹²A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée, "Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects," *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3921–3956 (2014).
- ¹³E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass: Observation by very-low-frequency raman scattering," *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052–2055 (1986).
- ¹⁴N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis, "Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles," *J. Chem. Phys.* **110**, 11484–11487 (1999).
- ¹⁵J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, "Size dependent properties of au particles: Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes," *J. Chem. Phys.* **111**, 8613–8621 (1999).
- ¹⁶M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, P. Mulvaney, J. P. Juste, and J. E. Sader, "Vibrational response of nanorods to ultrafast laser induced heating: Theoretical and experimental analysis," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14925–14933 (2003).
- ¹⁷A. Crut, P. Maioli, N. D. Fatti, and F. Vallée, "Anisotropy effects on the time-resolved spectroscopy of the acoustic vibrations of nanoobjects," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5882–5888 (2009).
- ¹⁸H. H. Pan, Z. K. Wang, H. S. Lim, S. C. Ng, V. L. Zhang, M. H. Kuok, T. T. Tran, and X. M. Lu, "Hypersonic confined eigenvibrations of gold nano-octahedra," *Appl. Phys. Lett.* **98**, 133123 (2011).
- ¹⁹H. Portalès, L. Savio, E. Duval, M. Gaudry, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pelletier, M. Broyer, B. Prével, and M. Treilleux, "Resonance and composition effects on the raman scattering from silver-gold alloy clusters," *Eur. Phys. J. D* **16**, 197–200 (2001).
- ²⁰P. Zijlstra, A. L. Tchegobareva, J. W. M. Chon, M. Gu, and M. Orrit, "Acoustic oscillations and elastic moduli of single gold nanorods," *Nano Lett.* **8**, 3493–3497 (2008).
- ²¹K. Yu, J. E. Sader, P. Zijlstra, M. Hong, Q.-H. Xu, and M. Orrit, "Probing silver deposition on single gold nanorods by their acoustic vibrations," *Nano Lett.* **14**, 915–922 (2014).
- ²²D. Mongin, V. Juvé, P. Maioli, A. Crut, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, and L. M. Liz-Marzán, "Acoustic vibrations of metal-dielectric core-shell nanoparticles," *Nano Lett.* **11**, 3016–3021 (2011).
- ²³C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée, "Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles," *Physica B* **316-317**, 89–94 (2002).
- ²⁴M. Pelton, J. E. Sader, J. Burgin, M. Liu, P. Guyot-Sionnest, and D. Gosztola, "Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles," *Nature Nanotech.* **4**, 492–495 (2009).
- ²⁵G. V. Hartland, "Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures," *Chem. Rev.* **111**, 3858–3887 (2011).
- ²⁶K. Yu, P. Zijlstra, J. E. Sader, Q.-H. Xu, and M. Orrit, "Damping of acoustic vibrations of immobilized single gold nanorods in different environments," *Nano Lett.* **13**, 2710–2716 (2013).
- ²⁷G. Bachelier, J. Margueritat, A. Mlayah, J. Gonzalo, and C. N. Afonso, "Size dispersion effects on the low-frequency raman scattering of quasi-spherical silver nanoparticles: Experiment and theory," *Phys. Rev. B* **76**, 235419 (2007).
- ²⁸H. Petrova, J. Perez-Juste, Z. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, and G. V. Hartland, "Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods," *J. Mater. Chem.* **16**, 3957–3963 (2006).
- ²⁹V. Juvé, A. Crut, P. Maioli, M. Pelletier, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallée, "Probing elasticity at the nanoscale: Terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles," *Nano Lett.* **10**, 1853–1858 (2010).
- ³⁰B. Stephanidis, S. Adichtchev, S. Etienne, S. Migot, E. Duval, and A. Mermet, "Vibrations of nanoparticles: From nanospheres to fcc cuboctahedra," *Phys. Rev. B* **76**, 121404 (2007).
- ³¹H. Portalès, N. Goubet, L. Savio, S. Adichtchev, D. B. Murray, A. Mermet, E. Duval, and M.-P. Pileni, "Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 14784–14789 (2008).
- ³²H. Portalès, N. Goubet, L. Savio, P. Yang, S. Sirotkin, E. Duval, A. Mermet, and M.-P. Pileni, "Crystallinity dependence of the plasmon resonant raman scattering by anisotropic gold nanocrystals," *ACS Nano* **4**, 3489–3497 (2010).
- ³³B. Ostovar, M.-N. Su, D. Renard, B. D. Clark, P. D. Dongare, C. Dutta, N. Gross, J. E. Sader, C. F. Landes, W.-S. Chang, N. J. Halas, and S. Link, "Acoustic vibrations of al nanocrystals: Size, shape, and crystallinity revealed by single-particle transient extinction spectroscopy," *J. Phys. Chem. A* **124**, 3924–3934 (2020).
- ³⁴T. A. Major, A. Crut, B. Gao, S. S. Lo, N. Del Fatti, F. Vallée, and G. V. Hartland, "Damping of the acoustic vibrations of a suspended gold nanowire in air and water environments," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4169–4176 (2013).
- ³⁵A. Girard, H. Gehan, A. Mermet, C. Bonnet, J. Lermé, A. Berthelot, E. Cottancin, A. Crut, and J. Margueritat, "Acoustic mode hybridization in a single dimer of gold nanoparticles," *Nano Lett.* **18**, 3800–3806 (2018).
- ³⁶A. Girard, J. Lermé, H. Gehan, A. Mermet, C. Bonnet, E. Cottancin, A. Crut, and J. Margueritat, "Inelastic light scattering by multiple vibrational modes in individual gold nanodimers," *J. Phys. Chem. C* **123**, 14834–14841 (2019).
- ³⁷J. Lermé, J. Margueritat, and A. Crut, "Vibrations of dimers of mechanically coupled nanostructures: Analytical and numerical modeling," *J. Phys. Chem. C* **125**, 8339–8348 (2021).
- ³⁸A. Noul, E. Kang, T. Maji, M. Gkikas, B. Djafari-Rouhani, and G. Fytas, "Optomechanical coupling in ag polymer nanocomposite films," *J. Phys. Chem. C* **125**, 14854–14864 (2021).
- ³⁹A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval, and M. P. Pileni, "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supercrystals," *Nat. Mater.* **4**, 395–398 (2005).
- ⁴⁰H. Portalès, N. Goubet, S. Casale, X. Z. Xu, M. Ariane, A. Mermet, J. Margueritat, and L. Savio, "Inelastic light scattering by long narrow gold nanocrystals: When size, shape, crystallinity, and assembly matter," *ACS*

- Nano **14**, 4395–4404 (2020).
- ⁴¹B. Dacosta Fernandes, N. Vilar-Vidal, H. Baida, P. Massé, J. Oberlé, S. Ravaine, M. Tréguer-Delapierre, L. Saviot, P. Langot, and J. Burgin, "Acoustic vibrations of core-shell nanospheres: Probing the mechanical contact at the metal-dielectric interface," *J. Phys. Chem. C* **122**, 9127–9133 (2018).
- ⁴²L. Saviot, A. Mermet, and E. Duval, "Acoustic vibrations in nanoparticles," in *Nanoparticles and Quantum Dots*, edited by K. D. Sattler (Handbook of Nanophysics; CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2010) Chap. 11, pp. 11.1–11.17.
- ⁴³A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée, "Acoustic vibrations of metal nano-objects: Time-domain investigations," *Phys. Rep.* **549**, 1–43 (2015).
- ⁴⁴J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, "Photophysics of nanometer sized metal particles: Electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes," *J. Phys. Chem. B* **104**, 9954–9965 (2000).
- ⁴⁵C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée, "Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles," *J. Phys. Chem. B* **105**, 2264–2280 (2001).
- ⁴⁶E. Duval, "Far-infrared and raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules," *Phys. Rev. B* **46**, 5795–5797 (1992).
- ⁴⁷Z. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, edited by V. 2nd ed.; Nostrand, Vol. 1 (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1945).
- ⁴⁸D. A. Weitz, T. J. Gramila, A. Z. Genack, and J. I. Gersten, "Anomalous low-frequency raman scattering from rough metal surfaces and the origin of surface-enhanced raman scattering," *Phys. Rev. Lett.* **45**, 355–358 (1980).
- ⁴⁹B. Palpant, H. Portalès, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer, "Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted raman scattering," *Phys. Rev. B* **60**, 17107–17111 (1999).
- ⁵⁰H. Portalès, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée, "Resonant raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles," *J. Chem. Phys.* **115**, 3444–3447 (2001).
- ⁵¹G. Bachelier and A. Mlayah, "Surface plasmon mediated raman scattering in metal nanoparticles," *Phys. Rev. B* **69**, 205408 (2004).
- ⁵²A. Girard, J. Lermé, H. Gehan, J. Marguerit, and A. Mermet, "Mechanisms of resonant low frequency raman scattering from metallic nanoparticle lamb modes," *J. Chem. Phys.* **146**, 194201 (2017).
- ⁵³J.-E. Park, Y. Lee, and J.-M. Nam, "Precisely shaped, uniformly formed gold nanocubes with ultrahigh reproducibility in single-particle scattering and surface-enhanced raman scattering," *Nano Lett.* **18**, 6475–6482 (2018).
- ⁵⁴M. E. Mann, P. Yadav, and S. Kim, "Colloidal plasmonic nanocubes as capacitor building blocks for multidimensional optical metamaterials: A review," *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 9976–9984 (2021).
- ⁵⁵M. Bronchy, L. Roach, L. Mendizabal, C. Feautrier, E. Durand, J.-M. Heintz, E. Duguet, and M. Tréguer-Delapierre, "Improved low temperature sinter bonding using silver nanocube superlattices," *J. Phys. Chem. C* **126**, 1644–1650 (2022).
- ⁵⁶V. Pawlik, S. Zhou, S. Zhou, D. Qin, and Y. Xia, "Silver nanocubes: From serendipity to mechanistic understanding, rational synthesis, and niche applications," *Chem. Mater.* **35**, 3427–3449 (2023).
- ⁵⁷D. Alpay, L. Peng, and L. D. Marks, "Are nanoparticle corners round?" *J. Phys. Chem. C* **119**, 21018–21023 (2015).
- ⁵⁸B. D. Clark, C. R. Jacobson, M. Lou, D. Renard, G. Wu, L. Bursi, A. S. Ali, D. F. Swearer, A.-L. Tsai, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Aluminum nanocubes have sharp corners," *ACS Nano* **13**, 9682–9691 (2019).
- ⁵⁹J. M. McLellan, A. Siekkinen, J. Chen, and Y. Xia, "Comparison of the surface-enhanced raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes," *Chem. Phys. Lett.* **427**, 122–126 (2006).
- ⁶⁰J. M. McMahon, Y. Wang, L. J. Sherry, R. P. Van Duyne, L. D. Marks, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Correlating the structure, optical spectra, and electrostatics of single silver nanocubes," *J. Phys. Chem. C* **113**, 2731–2735 (2009).
- ⁶¹N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Hillenkamp, and M. Pellarin, "Plasmon coupling in silver nanocube dimers: Resonance splitting induced by edge rounding," *ACS Nano* **5**, 9450–9462 (2011).
- ⁶²M. Pellarin, J. Ramade, J. M. Rye, C. Bonnet, M. Broyer, M.-A. Lebeault, J. Lermé, S. Marguet, J. R. Navarro, and E. Cottancin, "Fano transparency in rounded nanocube dimers induced by gap plasmon coupling," *ACS Nano* **10**, 11266–11279 (2016).
- ⁶³M. M. Timm, L. Saviot, A. Crut, N. Blanchard, L. Roiban, K. Masenelli-Varlot, L. Joly-Potuz, and J. Marguerit, "Study of single gold nanocrystals by inelastic light scattering spectroscopy," *J. Phys. Chem. C* **126**, 3606–3613 (2022).
- ⁶⁴Y. Li, H. S. Lim, S. C. Ng, M. H. Kuok, M. Y. Ge, and J. Z. Jiang, "Brillouin study of acoustic phonon confinement in GeO₂ nanocubes," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 093116 (2007).
- ⁶⁵H. Petrova, C.-H. Lin, S. de Liejer, M. Hu, J. M. McLellan, A. R. Siekkinen, B. J. Wiley, M. Marquez, Y. Xia, J. E. Sader, and G. V. Hartland, "Time-resolved spectroscopy of silver nanocubes: Observation and assignment of coherently excited vibrational modes," *J. Chem. Phys.* **126**, 094709 (2007).
- ⁶⁶H. Staleva and G. V. Hartland, "Transient absorption studies of single silver nanocubes," *J. Phys. Chem. C* **112**, 7535–7539 (2008).
- ⁶⁷J. Sun, Z. Wang, H. Lim, V. Zhang, S. Ng, M. Kuok, W. Zhang, S. Firidoz, and X. Lu, "Brillouin study of confined eigenvibrations of silver nanocubes," *Sol. State Comm.* **152**, 501–503 (2012).
- ⁶⁸L. Saviot, "Free vibrations of anisotropic nano-objects with rounded or sharp corners," *Nanomaterials* **11**, 1838 (2021).
- ⁶⁹L. Polavarapu and L. M. Liz-Marzán, "Growth and galvanic replacement of silver nanocubes in organic media," *Nanoscale* **5**, 4355–4361 (2013).
- ⁷⁰Z.-W. Lin, Y.-C. Tsao, M.-Y. Yang, and M. H. Huang, "Seed-mediated growth of silver nanocubes in aqueous solution with tunable size and their conversion to au nanocages with efficient photothermal property," *Chem. Eur. J.* **22**, 2326–2332 (2016).
- ⁷¹C. Cherqui, G. Li, J. A. Busche, S. C. Quillin, J. P. Camden, and D. J. Masiello, "Multipolar nanocube plasmon mode-mixing in finite substrates," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 504–512 (2018).
- ⁷²H. Portalès, N. Goubet, S. Sirotkin, E. Duval, A. Mermet, P.-A. Albouy, and M.-P. Pileni, "Crystallinity segregation upon selective self-assembly of gold colloidal single nanocrystals," *Nano Lett.* **12**, 5292–5298 (2012).
- ⁷³J. L. Montaño Priede, A. Mlayah, and N. Large, "Raman energy density in the context of acoustoplasmonics," *Phys. Rev. B* **106**, 165425 (2022).
- ⁷⁴T. Vasileiadis, A. Noual, Y. Wang, B. Graczykowski, B. Djafari-Rouhani, S. Yang, and G. Fytas, "Optomechanical hot-spots in metallic nanorod-polymer nanocomposites," *ACS Nano* **16**, 20419–20429 (2022).
- ⁷⁵J. R. Neighbours and G. A. Alers, "Elastic constants of silver and gold," *Phys. Rev.* **111**, 707–712 (1958).
- ⁷⁶Z. Chen, T. Balankura, K. A. Fichthorn, and R. M. Rioux, "Revisiting the polyol synthesis of silver nanostructures: Role of chloride in nanocube formation," *ACS Nano* **13**, 1849–1860 (2019).
- ⁷⁷B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491–1499 (1994).
- ⁷⁸B. T. Draine and P. J. Flatau, "Ddsca7.3," (Accessed July 27, 2023).
- ⁷⁹P. Yang, H. Portalès, and M.-P. Pileni, "Dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal quasispherical nanoparticles on their crystallinity-related morphologies," *J. Chem. Phys.* **134**, 024507 (2011).
- ⁸⁰P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
- ⁸¹E. A. Coronado and G. C. Schatz, "Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach," *J. Chem. Phys.* **119**, 3926–3934 (2003).
- ⁸²S. M. Lindsay, M. W. Anderson, and J. R. Sandercock, "Construction and alignment of a high performance multipass vernier tandem fabry-perot interferometer," *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1478–1486 (1981).
- ⁸³W. M. Visscher, A. Migliori, T. M. Bell, and R. A. Reinert, "On the normal modes of free vibration of inhomogeneous and anisotropic elastic objects," *J. Acoust. Soc. Am.* **90**, 2154–2162 (1991).
- ⁸⁴L. Saviot, "Vibrations of anisotropic nano-objects," (Accessed July 27, 2023).

Supporting Information on 'Sensitivity of Localized Surface Plasmon Resonance and Acoustic Vibrations to Edge Rounding in Silver Nanocubes'

Charles Vernier,[†] Lucien Saviot,^{*,‡} Yinan Fan,[†] Alexa Courty,[†] and Hervé Portalès^{*,†}

[†]*Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 75005 Paris, France*

[‡]*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté, 21078 Dijon, Cedex, France*

E-mail: lucien.saviot@u-bourgogne.fr; herve.portales@sorbonne-universite.fr

Using superellipsoids and superellipses to simulate rounded NCBs and their profiles

- **3D representation : Volume encompassed by a superellipsoid**

Taking the shape of a rounded NCB as a reference, let's consider here the special case of a superellipsoid whose half-length a and rounding parameter r are identical along the x , y and z axes, with a and r being positive numbers. The surface of such a superellipsoid is defined by the implicit function $|x|^r + |y|^r + |z|^r = a^r$ and encompasses

a volume expressed in terms of r , a , as well as the gamma function $\Gamma(-)$, as follows :

$$V(r, a) = \frac{(2a)^3}{3r^2} \times \frac{\left(\Gamma\left(\frac{1}{r}\right)\right)^3}{\Gamma\left(\frac{3}{r}\right)} \equiv V_{cube} \times f(r), \quad (S1)$$

where $V_{cube} = e^3$ is the volume of the cube (with edge length $e = 2a$), in which the superellipsoid is inscribed, and $f(r)$ a function of r alone, whose expression is simply derived from Eq. (S1), according to :

$$f(r) = \frac{\left(\Gamma\left(\frac{1}{r}\right)\right)^3}{3r^2 \times \Gamma\left(\frac{3}{r}\right)}. \quad (S2)$$

Noting that $f(2) = \frac{\pi}{6}$ and $\lim_{r \rightarrow \infty} f(r) = 1$, one can easily verify that, for $r = 2$, the volume $V(r, a)$ is that of a sphere of radius a , while it tends towards that of a cube of edge length $2a$ at the limit $r \rightarrow \infty$.

TABLE S1: Volume V encompassed by a superellipsoid inscribed in a cube of edge length, $e = 2a$, calculated for the rounding parameters r related to the various samples. In each case, the percentage ratio of the volume V to that of the cube, V_{cube} , is also provided.

sample	e (nm)	V (nm ³)	V_{cube} (nm ³)	V/V_{cube}
NCB(2.8)	26.0	12 020.7	17 576.0	68.4%
NCB(3.6)	20.3	6 507.1	8 365.4	77.8%
NCB(4.7)	35.5	38 133.8	44 738.9	85.2%
NCB(7.7)	58.0	182 508.6	195 112.0	93.5%

- **2D representation : Surface area encompassed by a superellipse**

The horizontal and vertical sections through the center of the superellipsoid are superellipses (also referred to as Lamé curves) with the same rounding parameter r . Equivalently to the case of the superellipsoid volume, the surface area inside the superellipse ($|x|^r + |y|^r = a^r$) related to the rounding parameter, r , and half-length, a ,

can be expressed in terms of the gamma function, as

$$S(r, a) = \frac{(2a)^2}{2r} \times \frac{\left(\Gamma\left(\frac{1}{r}\right)\right)^2}{\Gamma\left(\frac{2}{r}\right)} \equiv S_{square} \times g(r), \quad (S3)$$

where $S_{square} = e^2$ is the surface area of the square (with side length $e = 2a$), in which the superellipse is inscribed, and $g(r)$ a function of r alone, whose expression is simply derived from Eq. (S3), according to :

$$g(r) = \frac{\left(\Gamma\left(\frac{1}{r}\right)\right)^2}{2r \times \Gamma\left(\frac{2}{r}\right)}. \quad (S4)$$

Adopting the same approach as for the 3D representation seen above, and noting that $g(2) = \frac{\pi}{4}$ and $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$, one easily retrieves that, for $r = 2$, the surface area $S(r, a)$ is the one encompassed by a circle of radius a , while it tends towards that of a perfect square for large r -value, as illustrated in Figure S1.

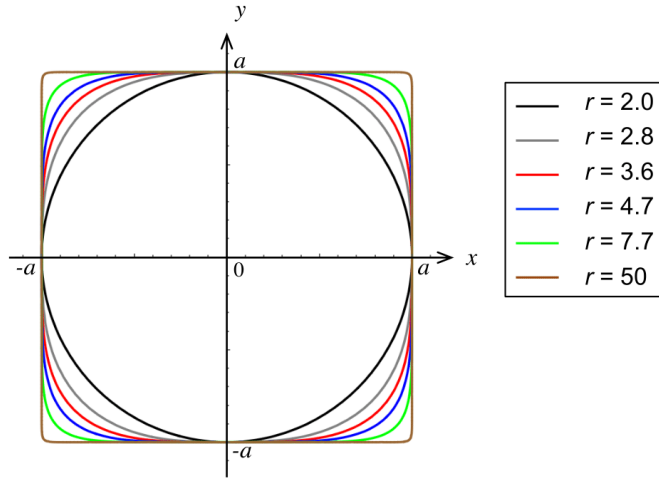


FIGURE S1: Evolution of the superellipse profile as a function of the rounding parameter, r , from the circle ($r = 2$) to the quasi-square ($r = 50$), *via* intermediate shapes related to the mean r -values that are determined for the various samples and listed in Table 1.

Interestingly, the cross-section of the NCBs imaged by TEM can be delimited by a super-ellipse. Using image processing software enables to estimate the surface area that it covers. The d_{110} and d_{100} lengths of the superellipse, which are shown in Figure 1B, are also determined. It should be noted that, in a 2D representation, the d_{100} length corresponds to the side length of the square in which the superellipse is inscribed, *i.e.* $d_{100} = e$. Here, this length is referred to as the NCB size. Determining both d_{110} and d_{100} lengths for several tens of NCBs issued from one sample, thus enables to assess the mean rounding parameter, r , that characterizes it. Indeed, there exists a relationship between r and the d_{110}/d_{100} ratio (Eq. S5), illustrated in Figure S2.

$$\frac{d_{110}}{d_{100}} = 2^{\frac{1}{2} - \frac{1}{r}} \quad \text{and} \quad r = \frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{\ln \frac{d_{110}}{d_{100}}}{\ln 2}} \quad (\text{S5})$$

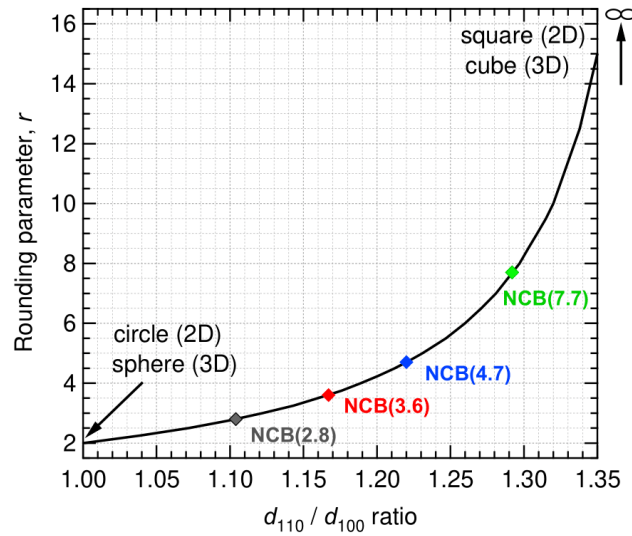


FIGURE S2: Variation of the rounding parameter, r , as a function of the d_{110}/d_{100} ratio, where d_{110} and d_{100} refer to the lengths shown in Figure 1B. The data points related to the various studied samples are plotted in the graph.

Fitting parameters used in the DDA calculations

TABLE S2: Fitting parameters used to calculate the extinction spectra of Ag superellipsoids : Size e and rounding parameter r of the superellipsoid, effective radius a_{eff} , number of dipoles N_{dip} designing the target, interdipole spacing d and refractive index of the surrounding medium n .

e (nm)	r	a_{eff} (nm)	N_{dip}	d (nm)	n
15	3.6	8.6	21 136	0.5	1.33
20	2	10.0	33 552	0.5	1.33
20	2.8	11.0	44 008	0.5	1.33
20	3.6	11.4	49 536	0.5	1.33
20	4.4	11.7	54 008	0.5	1.33
20	5.2	11.9	56 216	0.5	1.33
20	6.6	12.0	58 744	0.5	1.33
20	8	12.16	60 376	0.5	1.33
25	3.6	14.3	97 440	0.5	1.33
26	2.9	14.3	98 256	0.5	1.49
30	3.6	17.1	167 792	0.5	1.33
35	4.7	20.9	306 003	0.5	1.33
58	8	35.2	1 469 544	0.5	1.33

When using the DDSCAT software, the size of the object to simulate is defined by the so-called *effective radius* of the target, which is noticed a_{eff} . This fitting parameter corresponds actually to the radius of a sphere of equal volume to that of the object. Therefore, noting d as being the interdipole spacing in the lattice of dipoles and N_{dip} the number of lattice sites occupied to model the target, the volume of the target is simply given by :

$$V_{target} = N_{dip} \times d^3 = \frac{4\pi}{3} \times a_{eff}^3. \quad (S6)$$

The effective radius to use in the DDA calculation is then derived as follows :

$$a_{eff} = \left(\frac{3N_{dip}}{4\pi} \right)^{1/3} \times d. \quad (S7)$$

Note that V_{target} differs very slightly from the volume calculated using Eq. (S1).

Multipeak fitting of the LFRS spectra of sample NCB(2.8)

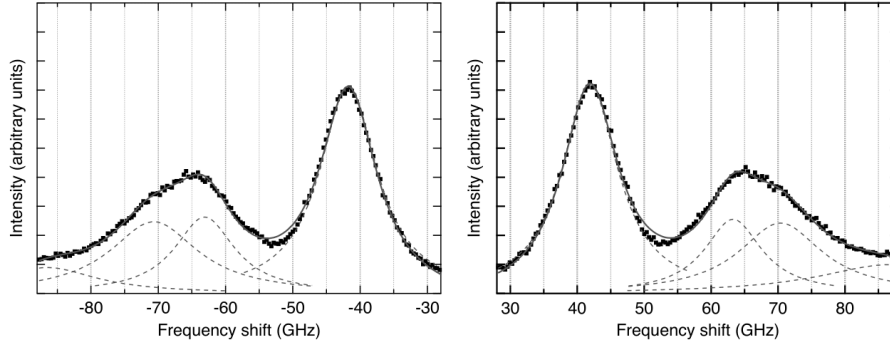


FIGURE S3: Anti-Stokes (left panel) and Stokes (right panel) low-frequency Raman spectra of Ag NCBs issued from sample NCB(2.8) (black square dots). The lorentzians (gray dashed curves) derived from the multipeak fitting of the data are plotted along with the resulting fit of the spectrum (continuous curve of gray color).

TABLE S3: Frequency shift at maximum (ν_{AS} , ν_S) and full width at half maximum (FWHM) of the lorentzians used to fit the various bands observed in the anti-Stokes and Stokes LFRS spectra of sample NCB(2.8). The irreducible representation related to each vibrational mode is provided.

Fitted band	Irreducible representation	ANTI-STOKES		STOKES	
		ν_{AS} (GHz)	FWHM (GHz)	ν_S (GHz)	FWHM (GHz)
#1	E_g	-41.74	10.35	41.89	10.16
#2	T_{2g}	-63.11	10.86	63.29	10.41
#3	T_{2g}	-70.66	15.91	70.36	15.15
#4	A_{1g}	-86.46	17.83	86.8	26.21

Multipeak fitting of the LFRS spectra of sample NCB(3.6)

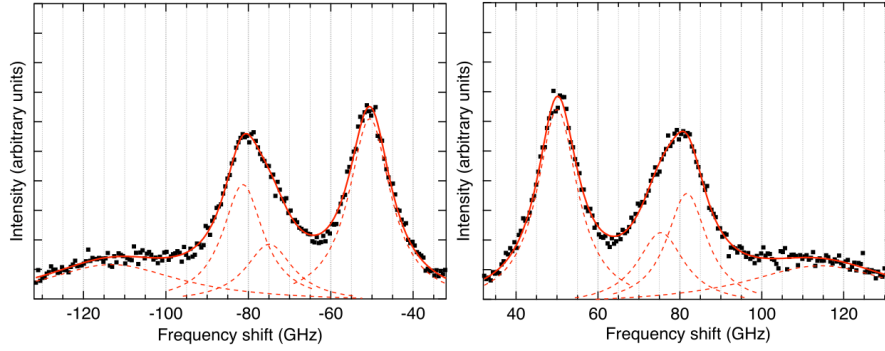


FIGURE S4: Anti-Stokes (left panel) and Stokes (right panel) low-frequency Raman spectra of Ag NCBs issued from sample NCB(3.6) (black square dots). The lorentzians (red dashed curves) derived from the multipeak fitting of the data are plotted along with the resulting fit of the spectrum (continuous curve of red color).

TABLE S4: Frequency shift at maximum (ν_{AS} , ν_S) and full width at half maximum (FWHM) of the lorentzians used to fit the various bands observed in the anti-Stokes and Stokes LFRS spectra of sample NCB(3.6). The irreducible representation related to each vibrational mode is provided.

Fitted band	Irreducible representation	ANTI-STOKES		STOKES	
		ν_{AS} (GHz)	FWHM (GHz)	ν_S (GHz)	FWHM (GHz)
#1	E_g	-50.53	12.33	50.09	11.99
#2	T_{2g}	-74.9	14.0	75.35	14.0
#3	T_{2g}	-81.32	12.0	81.72	12.0
#4	A_{1g}	-113.2	41.09	114.35	45.49

Multipeak fitting of the LFRS spectra of sample NCB(4.7)

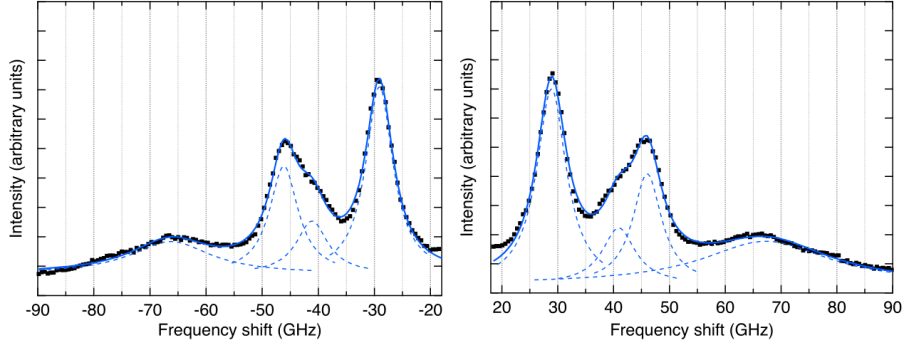


FIGURE S5: Anti-Stokes (left panel) and Stokes (right panel) low-frequency Raman spectra of Ag NCBs issued from sample NCB(4.7) (black square dots). The lorentzians (blue dashed curves) derived from the multipeak fitting of the data are plotted along with the resulting fit of the spectrum (continuous curve of blue color).

TABLE S5: Frequency shift at maximum (ν_{AS} , ν_S) and full width at half maximum (FWHM) of the lorentzians used to fit the various bands observed in the anti-Stokes and Stokes LFRS spectra of sample NCB(4.7). The irreducible representation related to each vibrational mode is provided.

Fitted band	Irreducible representation	ANTI-STOKES		STOKES	
		ν_{AS} (GHz)	FWHM (GHz)	ν_S (GHz)	FWHM (GHz)
#1	E_g	-29.12	5.9	28.88	6.45
#2	T_{2g}	-41.12	6.84	40.91	7.22
#3	T_{2g}	-46.14	6.2	46.01	6.33
#4	A_{1g}	-66.31	17.32	67.29	27.64

Multipeak fitting of the LFRS spectra of sample NCB(7.7)

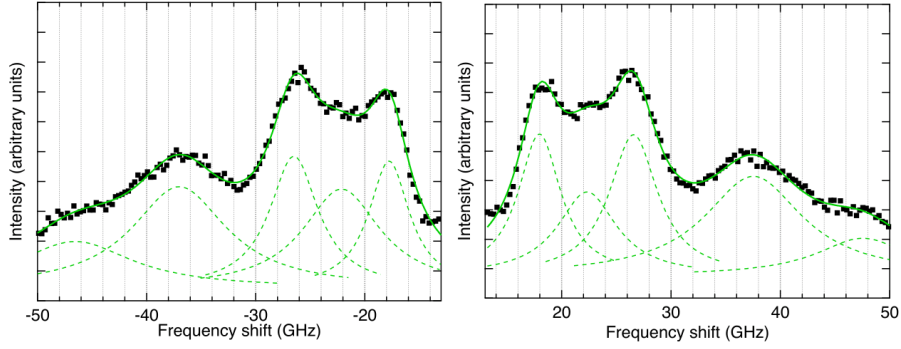


FIGURE S6: Anti-Stokes (left panel) and Stokes (right panel) low-frequency Raman spectra of Ag NCBs issued from sample NCB(7.7) (black square dots). The lorentzians (green dashed curves) derived from the multipeak fitting of the data are plotted along with the resulting fit of the spectrum (continuous curve of green color).

TABLE S6: Frequency shift at maximum (ν_{AS} , ν_S) and full width at half maximum (FWHM) of the lorentzians used to fit the various bands observed in the anti-Stokes and Stokes LFRS spectra of sample NCB(7.7). The irreducible representation related to each vibrational mode is provided.

Fitted band	Irreducible representation	ANTI-STOKES		STOKES	
		ν_{AS} (GHz)	FWHM (GHz)	ν_S (GHz)	FWHM (GHz)
#1	E_g	-17.77	4.55	17.97	4.71
#2	T_{2g}	-22.13	8.62	22.32	6.57
#3	T_{2g}	-26.49	5.41	26.57	5.36
#4	A_{1g}	-37.01	10.55	37.53	10.94

III.5. Conclusions du Chapitre III

III.5.1. Bilan sur l'effet de la taille, de la cristallinité et du paramètre de forme

La spectroscopie d'absorption, la LFRS et le TEM sont complémentaires pour caractériser des AgNPs de paramètre de forme et de taille différents. L'existence d'un mode E_g et de deux modes T_{2g} confirme la nature monocristalline des AgNCs.⁵¹ Le mode E_g dépend très faiblement du paramètre de forme car les déplacements atomiques sont localisés sur les faces des AgNCs. La fréquence du mode E_g d'un AgNC de volume V est inversement proportionnelle à $V^{1/3}$, ce qui implique que la dépendance en r du mode E_g est la même que la dépendance du volume en r , donc assez faible dans la gamme de r étudiée. Les modes T_{2g} dépendent plus fortement du paramètre de forme car les déplacements sont localisés sur les sommets des AgNCs. Ces modes apparaissent comme une bande structurée, dont la déconvolution est cohérente avec l'existence d'un anti-croisement des deux premiers modes T_{2g} aux alentours de $r = 3,6$. Cet effet de forme n'a pas été observé par LFRS sur des nanocubes d'or uniques, les uns arrondis et les autres plus aigus.⁸³ En effet, il s'est avéré que le signal issu d'un nanocristal unique est fortement soumis à des effets d'environnement difficilement contrôlables, comme la présence d'une rugosité dans le substrat sous-jacent. De plus, un nanocristal unique n'a jamais une géométrie parfaitement définie et va toujours présenter de légères asymétries. Ces petites imperfections sont moyennées lors de l'étude d'une population de nanocristaux. On peut donc noter l'intérêt de travailler sur des populations bien calibrées de nanocristaux. Toutefois, la finesse exceptionnelle des bandes observées sur des nanocristaux uniques est impossible à atteindre lorsque l'on travaille sur des populations, ce qui est un atout majeur de l'étude d'objets uniques.

Enfin, l'effet du paramètre de forme est clair en spectroscopie d'absorption UV-visible. La modélisation d'AgNCs par des courbes de Lamé 3D permet d'expliquer le décalage vers le rouge du maximum d'absorption des AgNCs quand leur paramètre de forme augmente. Cet article valide l'utilisation de courbes de Lamé 3D pour modéliser la forme de tels nano-objets de façon fiable et simple. On peut toutefois noter que l'utilisation de courbes de Lamé n'est pas adaptée à toutes les formes de NPs qui peuvent exister. En effet, les NPs peuvent présenter des troncatures, des points anguleux ou encore des formes plus exotiques comme des nano-flèches ou des nano-étoiles qui doivent être modélisées par d'autres formes géométriques.

III.5.2. Bilan sur la comparaison entre les fréquences de vibration calculées et les fréquences mesurées

Par le passé, l'accord entre les fréquences calculées par la méthode Resonant Ultra-Sound (RUS) et les fréquences mesurées par LFRS pour des nanosphères d'or et d'argent de petite taille a été parfaitement satisfaisant.^{33,34} Ici, les résultats obtenus par LFRS sur les AgNCs sont cohérents avec les calculs RUS effectués par Lucien Saviot⁸⁵ à condition de modifier légèrement les paramètres élastiques de l'argent (autour de 5% chacun) comme le montre l'article présenté dans ce chapitre. En effet, la « vitesse » du mode E_g mesurée sur les quatre échantillons présentés dans l'article est de 960 m/s, alors que les calculs RUS prévoient une vitesse de 860 m/s avec les paramètres élastiques de l'argent massif.⁸⁵

Notre valeur expérimentale peut être comparée aux valeurs expérimentales tirées d'autres travaux : des auteurs rapportent une valeur de 1000 m/s dans un premier article⁸¹ et de 950 m/s dans un second article⁸² pour le premier mode observé d'AgNCs par LFRS. On peut noter le relativement bon accord des valeurs expérimentales entre elles, surtout dans la mesure où les autres études ont été effectuées sur des AgNCs issus de protocoles de synthèse différents (PVP et éthylène glycol). Toutefois, ces deux articles, écrits par les mêmes auteurs, utilisent des paramètres élastiques de l'argent isotrope dans leur premier article⁸¹ et les paramètres élastiques de l'argent anisotrope dans le second.⁸² Il est intéressant de noter que ces deux articles trouvent un très bon accord entre leurs calculs par éléments finis et les fréquences mesurées, malgré l'utilisation de paramètres élastiques différents.

Une piste d'exploration serait la prise en compte du couplage acousto-plasmonique dans le calcul des fréquences de vibration. Des mesures par LFRS à différentes longueurs d'onde d'excitation pourraient venir étayer un modèle théorique qui prendrait en compte le couplage plasmon-vibration, dans la continuité du modèle déjà proposé par Guillaume Bachelier.¹¹

III.5.3. Bilan global sur la spectroscopie d'AgNCs et perspectives

Pour compléter cette étude, il aurait été intéressant de pouvoir mesurer un spectre LFRS d'AgNCs de paramètre de forme compris entre 2 et 8 mais de structure polycristalline. En pratique, ce type d'étude s'avère difficilement envisageable car les nano-objets de forme cubique ont naturellement tendance à être monocristallins. En effet, les nano-objets polycristallins ont tendance à grandir vers d'autres formes (sphère, bâton, bipyramide...). Toutefois, il existe des AgNCs avec une seule macule qui sont des sous-produits typiques de synthèse d'AgNCs. Aucune synthèse ou séparation contrôlée de tels AgNCs monomaculés n'existe, et des AgNCs avec une seule macule ne seraient a priori pas pour autant une bonne approximation d'objet isotrope élastiquement. En effet, l'approximation d'un milieu polycristallin

Chapitre III : Conclusions du Chapitre III

comme un milieu isotrope élastiquement est meilleure dans le cas d'un échantillon avec plusieurs macles, ce qui garantit un moyennage des vitesses du son dans toutes les directions de l'espace.

Néanmoins, une telle étude est possible avec un autre système qui, jusqu'à présent, n'a été que très peu étudié par LFRS : les nanobâtonnets d'or (AuNRs), qui peuvent être monocristallins ou polycristallins (avec cinq macles) et dont les synthèses sont bien maîtrisées. L'étude d'AuNRs monocristallins et d'AuNRs polycristallins par spectroscopie d'absorption UV-visible et LFRS fait précisément l'objet du chapitre IV.

Chapitre IV

IV. Étude de nanobâtonnets d'or de différentes formes et structures cristallines par spectroscopie Raman basse fréquence et spectrophotométrie

IV.1. Introduction

Les nanobâtonnets d'or (AuNRs) sont particulièrement connus pour leurs deux LSPR. La première, dite transverse, (T-LSPR) est presque toujours localisée vers 510 nm et dépend faiblement des dimensions des AuNRs. La seconde, dite longitudinale (L-LSPR), est modulable du rouge (600 nm) au proche infrarouge (1250 nm).^{86,87} La position spectrale de la L-LSPR dépend fortement du rapport d'aspect (AR) des AuNRs, qui correspond au rapport longueur/diamètre. Les AuNRs dont la L-LSPR se trouve dans le domaine de transparence des tissus humains (700-1000 nm) ont déjà été utilisés à des fins de photothérapie pour détruire des cellules cancéreuses par échauffement local.^{88,89} La forte sensibilité de la L-LSPR envers son environnement en fait un matériau plasmonique de choix pour les applications de bio-détection plasmonique.⁹⁰ Enfin, les AuNRs peuvent aussi être utilisés dans divers autres contextes tels que la délivrance de médicaments,⁹¹ la diffusion Raman exaltée de surface (SERS)^{92,93}, la fluorescence exaltée plasmoniquement⁹⁴ ou encore en la génération de seconde harmonique.⁹⁵

Les AuNRs sont un système versatile, dotés d'une chimie post-synthèse riche (surcroissance d'une coquille de silice⁹⁶ ou d'argent,⁹⁷ fonctionnalisation par des molécules fluorescentes,⁹⁸ des biomolécules,⁹⁹ ou encore des aptamères¹⁰⁰). Les protocoles de synthèse d'AuNRs par germination sont clairs, bien documentés et non contraignants (synthèse à l'air, dans l'eau, exposé à la lumière, à une température de seulement 30°C).¹⁰¹ Les protocoles de synthèse d'AuNRs par germination sont aussi, dans une certaine mesure, reproductibles, grâce à la robustesse de l'étape de synthèse de germes monocristallins.

Si les applications des AuNRs ne sont plus à prouver,^{86,87} les synthèses par germination récentes d'AuNRs offrent un nouvel horizon à l'étude des propriétés physiques des AuNRs, qui ont longtemps intrigué la communauté scientifique. Par exemple, la nature des faces latérales des AuNRs a tout d'abord été attribuée à des plans {100} et {110}.¹⁰² Cette étude a été remise en question par des mesures HRTEM,¹⁰³ puis par des mesures HAADF-STEM,¹⁰⁴ pour finalement conclure que les faces latérales

sont en fait des plans de hauts indices {250}. D'autres auteurs se sont intéressés aux propriétés plasmoniques^{30,105,106} et aux propriétés acoustiques¹⁰⁷⁻¹¹¹ exceptionnelles des AuNRs. Toutefois, certains de ces travaux ont été effectués sur des populations polydisperses ou sur des particules uniques pouvant être sensibles à des effets d'environnement.

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés physiques de populations bien calibrées d'AuNRs et est divisé en trois sous-parties. Premièrement, les synthèses contrôlées d'AuNRs monocristallins (AuNRs_SC) et d'AuNRs polycristallins (AuNRs_PT) sont présentées. Les protocoles choisis et les étapes de purification sont expliqués et justifiés. Deuxièmement, l'apport de la spectroscopie d'absorption UV-visible pour caractériser une population d'AuNRs_SC est présenté et étayé de données expérimentales. Enfin, une étude comparative inédite des propriétés acoustiques d'AuNRs_PT et AuNRs_SC par LFRS et spectroscopie pompe-sonde est présentée.

IV.2. Synthèse et purification de nanobâtonnets d'or monocristallins et polycristallins

IV.2.1. État de l'art en synthèses d'AuNRs mono- et polycristallins

Depuis les travaux pionniers de Murphy et al.^{48,112} et d'El-Sayed et al.¹¹³, il est possible de synthétiser des populations d'AuNRs_SC avec une faible dispersion de taille et un haut rendement morphologique (>80%).^{101,114-117} La plupart des synthèses d'AuNRs_SC de qualité sont inspirées des protocoles de Cathy Murphy, c'est-à-dire une synthèse par germination. Tout d'abord, des germes monocristallins (Germes_SC) sont fabriqués par ajout d'un réducteur fort à une solution d'Au³⁺ dans une solution aqueuse de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, pour stabiliser les germes_SC en solution). Ces germes_SC sont ensuite ajoutés à une solution de croissance contenant un tensioactif, du nitrate d'argent (AgNO₃, pour diriger la croissance), des ions Au³⁺, de l'acide ascorbique (AA, pour réduire lentement les ions Au³⁺) et de l'acide chlorhydrique (HCl, pour diminuer le pouvoir réducteur de l'AA). On peut moduler la taille et le rapport d'aspect des AuNRs_SC obtenus en changeant les concentrations des réactifs de la solution de croissance et/ou la quantité de germes ajoutés.

Si certains paramètres font consensus chez tous les auteurs, comme l'utilisation de CTAB, d'un réducteur doux et d'une température modérée, la synthèse d'AuNRs_SC a été raffinée en changeant la nature de l'agent réducteur,^{114,118} la concentration du ou des surfactant(s),¹¹⁹ la nature du surfactant,^{115,117,120} le temps de réaction ou la quantité de germes dans la solution de croissance.¹²¹ L'étape de synthèse des germes_SC est simple, reproductible, et universelle : elle varie très peu d'un auteur à l'autre. C'est la raison principale pour laquelle la synthèse d'AuNRs_SC est relativement reproductible.

Deux protocoles se démarquent des autres par la qualité exceptionnelle des AuNRs obtenus (moins de 5% de polydispersité en taille et aucun sous-produit). Dans le premier,¹¹⁶ développé par Liz-Marzán *et al.*, le milieu de croissance est un mélange CTAB/*n*-decanol et la synthèse des germes SC est suivie d'une étape de croissance de petits AuNRs_SC, puis d'une étape de surcroissance de ces petits AuNRs_SC. Le second protocole¹¹⁵ permettant de produire des AuNRs_SC de haute qualité a été développé par Murray *et al.* Il s'agit d'une synthèse par germination classique avec une seule étape de croissance, et la solution de croissance est un mélange binaire de surfactants CTAB/Oléate de sodium (NaOL). Le protocole utilisé lors de cette thèse est celui de Murray, plus simple à mettre en place que celui de Liz-Marzán.

IV.2.2. Synthèse par germination d'AuNRs monocristallins

La synthèse d'AuNRs_SC en deux étapes, suivant le protocole de Murray, est résumée dans la Figure IV-1 ci-dessous :

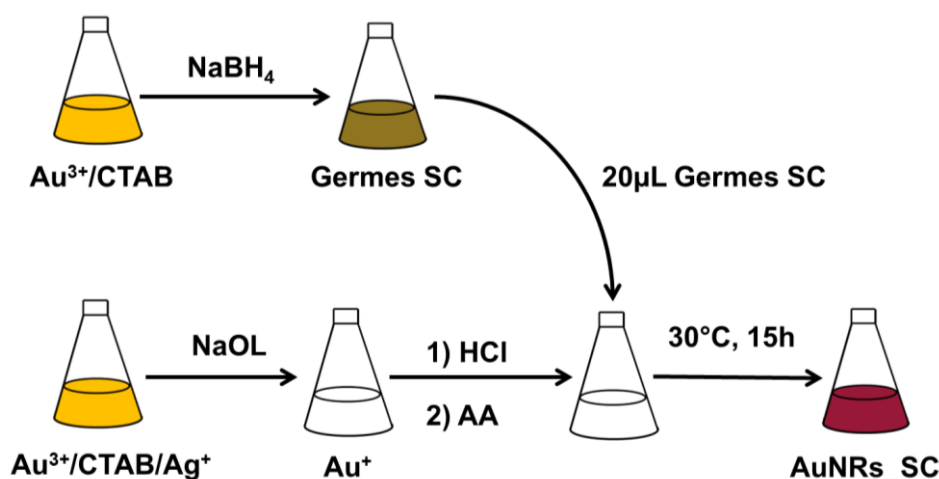


Figure IV-1 Protocole de synthèse par germination d'AuNRs SC dans un mélange binaire CTAB/NaOL.

Une fois la croissance terminée, les AuNRs_SC sont centrifugés pendant 1h à 5500g pour éliminer l'excès de surfactant et les ions Au⁺ et Ag⁺ encore présents. Le surnageant est enlevé et est remplacé par 3 mL de CTAB (2,5 mM). La solution est encore centrifugée à 5500g pendant 15 min et le surnageant est enlevé et remplacé par 1 mL de CTAB (1 mM) pour ainsi constituer la solution dans laquelle les AuNRs sont stockés.

IV.2.2.1. Contrôle de la synthèse d'AuNRs monocristallins

• Contrôle de l'AR obtenu

Nombreux sont les articles proposant un mécanisme de croissance des AuNRs_SC.¹²²⁻¹²⁵ Malgré les progrès effectués dans le domaine, les mécanismes de croissance proposés dans la littérature ne permettent pas d'expliquer toutes les tendances observées lors de la croissance d'AuNRs_SC. Toutefois,

l'influence des différents paramètres de synthèse sur l'AR des AuNRs_SC obtenus est claire et bien documentée.¹¹⁵ Le Tableau IV-1 ci-dessous explicite la dépendance de l'AR obtenu lorsqu'un paramètre de la solution de croissance change, toutes choses étant égales par ailleurs.

Paramètre de synthèse	Rapport d'aspect
[AgNO ₃] ↗	↗ jusqu'à 4 puis ↘
[HCl] ↗	↗
[CTAB] ↗	↗
[Germe] ↗	↘
[NaOL] ↗	↘
[AA] ↗	↘

Tableau IV-1 : Influence de l'augmentation de paramètres de synthèse sur le rapport d'aspect des AuNRs synthétisés par germination

Ces tendances ont été observées par Murray¹¹⁵ et son équipe ainsi qu'au cours de cette thèse. La Figure IV-2 ci-dessous illustre l'effet de décalage vers le rouge de la L-LSPR (traduisant l'augmentation de l'AR) obtenu en augmentant [AgNO₃] (a) et [HCl] (d) et en diminuant [NaOL] (c). On peut noter que la synthèse est très robuste envers [AgNO₃] dans la gamme 0,17 mM – 0,23 mM (b). C'est en effet la gamme de concentration à partir de laquelle une augmentation supplémentaire d'[AgNO₃] conduirait à une diminution de l'AR obtenu.¹¹³ Certaines de ces populations d'AuNRs_SC seront utilisés par la suite pour l'étude de leurs propriétés optiques et vibrationnelles.

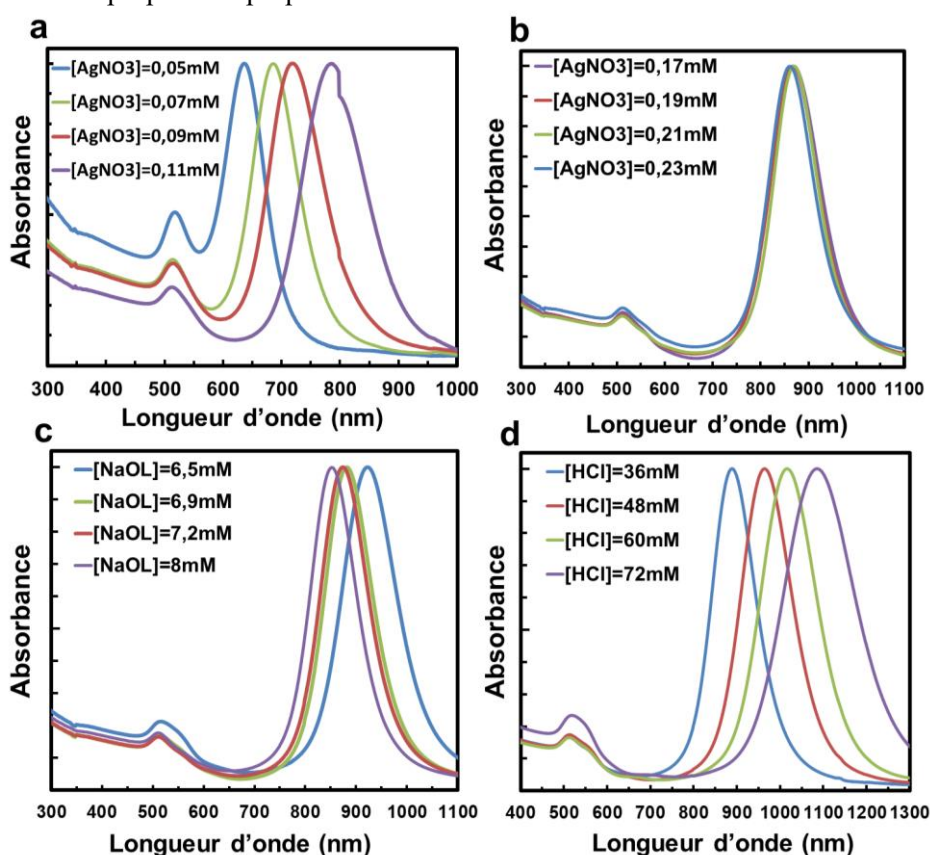


Figure IV-2 Spectres d'absorption UV-visible de solutions colloïdales d'AuNRs synthétisées en faisant varier la concentration en AgNO₃ (a) et (b), la concentration en NaOL (c) et la concentration en HCl (d). Lorsque non précisé, [HCl]=36 mM, [AgNO₃]=0,21 mM et [NaOL]=7,2 mM.

• **Robustesse des synthèses**

Certains paramètres de synthèse sont difficilement contrôlables et rendent la reproductibilité intra et inter-laboratoire complexe. Par exemple, il a été montré que le lot de CTAB peut changer drastiquement la qualité de la synthèse obtenue.¹²⁶⁻¹²⁸ Lors de ce travail, deux lots différents de CTAB (achetés chez Sigma-Aldrich) ont été utilisés et aucune différence n'a été remarquée. En revanche, un lot de CTAB acheté chez un autre fournisseur a donné des AuNRs_SC de bien moindre qualité. L'influence du lot de CTAB utilisé a été le sujet d'un désaccord au sein de la communauté scientifique dans les années 2010.¹²⁶⁻¹²⁸ A ce jour, aucune étude n'a pu trancher si la présence d'une impureté inconnue dans le CTAB était nécessaire ou délétère à la synthèse d'AuNRs_SC. D'autres auteurs ont aussi remarqué que l'eau utilisée pouvait avoir une légère influence sur les AuNRs obtenus.¹¹⁶

On peut noter que ces synthèses sont robustes au niveau de la température, du temps et des quantités de matière. La température n'influe pas de façon remarquable la qualité des AuNRs_SC obtenus : il suffit de se placer à une température telle que le CTAB soit soluble dans l'eau, soit entre 26 et 30°C (la limite de solubilité du CTAB dans l'eau à température ambiante est de 8 mM, et la concentration du CTAB dans la solution de croissance est de 49 mM). Concernant le temps de croissance, la réaction donne des résultats similaires lorsqu'il est compris entre 6h et 15h. Enfin, lors de ce travail, les quantités de matière ont été divisées par 25 par rapport au protocole publié afin de limiter les coûts, sans incidence majeure sur la qualité des AuNRs_SC.

• **Présence de sous-produits**

Sur la plupart des spectres d'absorption de la Figure IV-2, on peut remarquer un épaulement sur l'aile de la bande du mode T-LSPR des AuNRs, vers 560 nm. Cet épaulement n'est pas anodin et témoigne de la présence d'une quantité variable de sous-produits (nanocubes et nanosphères) à l'issue de chaque synthèse (en quantité variable, de 10% à 25%). En effet, des sous-produits s'avèrent être systématiquement présents, malgré le fait que le protocole publié par Murray¹¹⁵ est réputé permettre la réalisation de synthèses de AuNRs avec un rendement morphologique de l'ordre de 99,5%. Un tel rendement n'a pas pu être atteint à l'étape de la synthèse des AuNRs_SC. Toutefois, il a été possible de purifier les populations d'AuNRs_SC par floculation dans la majorité des cas.

IV.2.2.2. Purification par floculation d'AuNRs monocristallins

La purification par floculation d'une solution d'AuNRs_SC a été effectuée en adaptant un mode opératoire de la littérature¹²⁹ de floculation par le chlorure de benzyldiméthylhexadécylammonium (BDAC), tel que détaillé en Annexe A. Le principe est schématisé dans la Figure IV-3 ci-après :

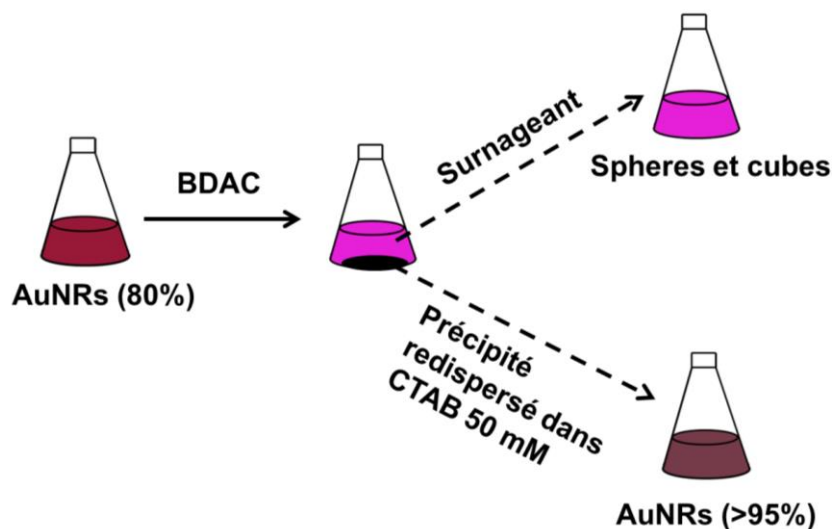


Figure IV-3 Schéma de principe de la purification par floculation d'une solution d'AuNRs. Le surnageant, rose/violet, est enlevé avec précaution et est composé en majorité de nanosphères et de nanocuboïdes. Le précipité, marron/rouge, est redispersé dans une solution aqueuse de CTAB.

L'effet de la floculation est facilement visible sur les spectres d'absorption visible-NIR par la disparition presque totale de l'épaulement à 560 nm après floculation, comme on peut le voir sur la Figure IV-4 (a) ci-dessous. L'effet est bien sûr aussi visible sur les images TEM.

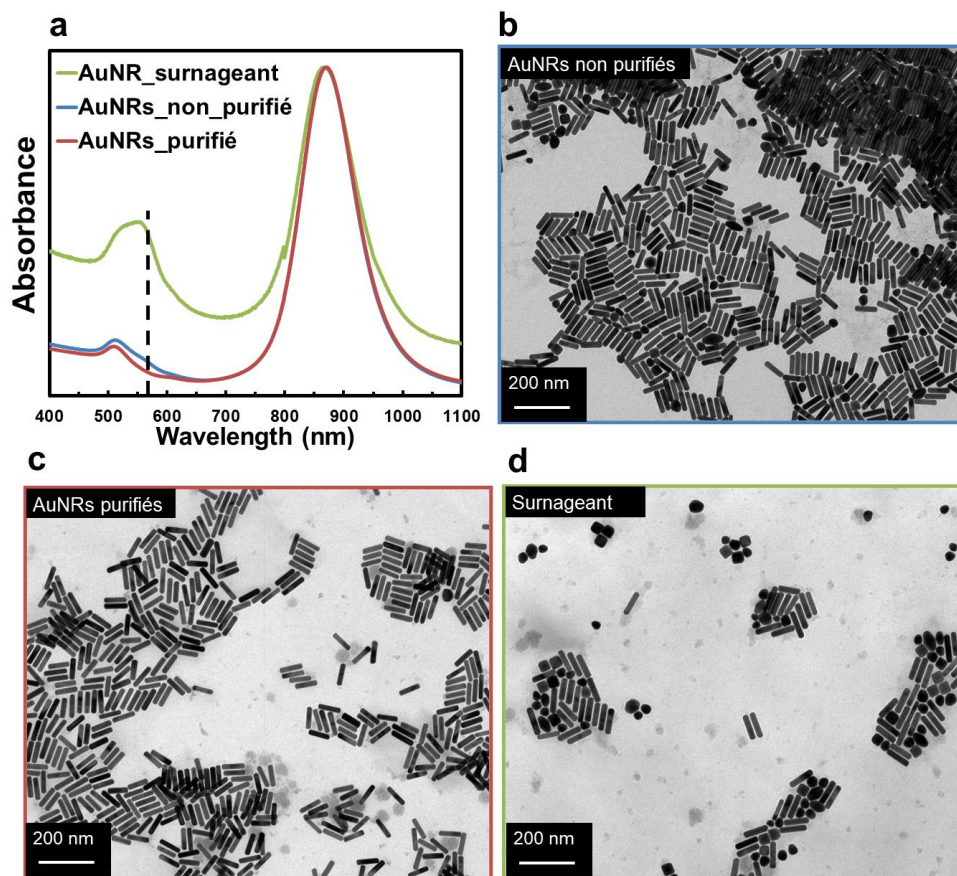


Figure IV-4 (a) Spectres d'absorption d'une solution d'AuNRs_SC avant (bleu), après (rouge) floculation et du surnageant (vert). Une barre verticale est placée à 560 nm. (b) Image TEM de la solution avant purification. (c) Image TEM après purification. (d) Image TEM du surnageant.

On n'observe en revanche aucune différence sur la position de la bande du mode L-LSPR ou sa largeur à mi-hauteur, ce qui suggère que la population d'AuNRs_SC n'est pas impactée par l'étape de purification par floculation.

Chaque population d'AuNRs_SC d'AR supérieur ou égal à 3 a pu être purifiée. Cette étape s'est avérée cruciale pour obtenir des rendements morphologiques acceptables dans la plupart des synthèses effectuées. En revanche, les populations d'AuNRs_SC d'AR inférieur à 3 et de faibles dimensions n'ont pas pu être purifiées par ce protocole, malgré la présence d'environ 10% de sous-produits.

IV.2.3. Synthèse par germination d'AuNRs polycristallins

Il est possible de fabriquer des AuNRs à section pentagonale (AuNRs_PT), c'est-à-dire avec cinq macles selon le grand axe des AuNRs. Les synthèses de qualité d'AuNRs_PT sont rares et récentes^{130,131} (en 2024). Parmi tous les protocoles existants, la synthèse par germination développée par Liz- Marzán¹³¹ se démarque des autres par la qualité exceptionnelle des AuNRs_PT obtenus (moins de 2% de polydispersité en taille et aucun sous-produit). Il s'agit du protocole choisi lors de ce travail pour la synthèse des AuNRs_PT. Le principe est similaire à la synthèse en deux étapes d'AuNRs_SC, si ce n'est que les germes sont vieillis pendant deux heures à 80°C pour favoriser la formation de germes penta-maclés (germes_PT), et que la croissance a lieu dans une solution aqueuse de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) en l'absence de nitrate d'argent. Les germes_PT sont ajoutés à une solution de croissance contenant des ions Au³⁺, de l'acide ascorbique, du CTAC et une faible quantité de CTAB (1 ou 2 mM). La croissance est ensuite très rapide (1h à température ambiante). Le protocole de synthèse est résumé ci-dessous :

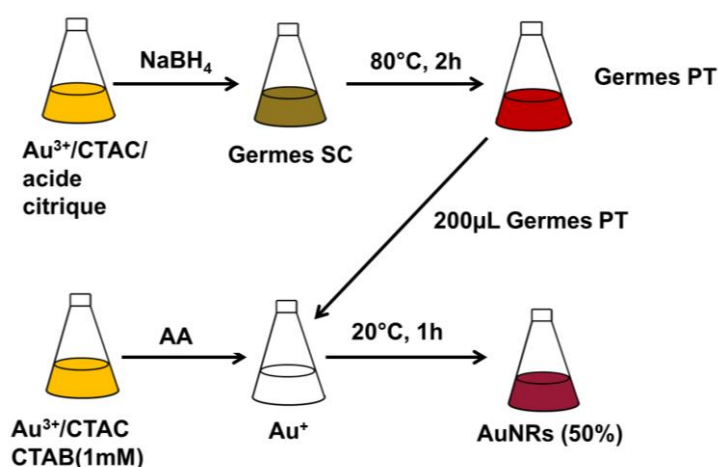


Figure IV-5 Protocole de synthèse par germination d'AuNRs_{PT}.

Afin d'obtenir une population bien calibrée d'AuNRs_{PT}, deux étapes sont cruciales : l'obtention de germes PT après le vieillissement, et l'ajout d'une faible quantité d'ions bromure (par l'ajout de CTAB ou de NaBr) sans lesquels aucun AuNR_{PT} ne croît. Il est intéressant de noter que la présence d'ions bromure à une concentration d'1 mM minimum, est une condition *sine qua none* d'obtention

d'AuNRs_PT, alors que la synthèse d'AuNRs_SC dans le CTAC a été réussie en présence d'une quantité encore plus faible d'ions bromure.¹²⁰ Une fois ces paramètres contrôlés, la taille et l'AR des AuNRs_PT obtenus peuvent être modulés.

IV.2.3.1. Contrôle de la synthèse d'AuNRs polycristallins

La synthèse d'AuNRs_PT est sous contrôle cinétique. Chaque paramètre influençant la vitesse de réaction aura une influence sur le rapport d'aspect obtenu. L'influence de quelques paramètres a été bien identifiée par les auteurs du protocole¹³¹ et est résumée dans le tableau ci-dessous :

Paramètre de synthèse	Rapport d'aspect
[AA] ↗	↘
[Germes PT] ↗	↘
Température ↗	↘

Tableau IV-2 : Influence de paramètres de synthèse sur le rapport d'aspect d'AuNRs_PT synthétisés par germination

Dans le meilleur des cas, un rendement de seulement 40% d'AuNRs_PT a pu être obtenu, les autres produits étant des nanosphères et des nanocubes. Cette fois encore, une purification par floculation a été effectuée avec succès pour avoir accès à une population composée de plus de 90% d'AuNRs_PT.

IV.2.3.2. Purification par floculation d'AuNRs polycristallins

Le même protocole de purification¹²⁹ que pour les AuNRs_SC a été effectué. La seule subtilité est que la concentration en BDAC est plus élevée que pour purifier les AuNRs_SC (justification en Annexe A).

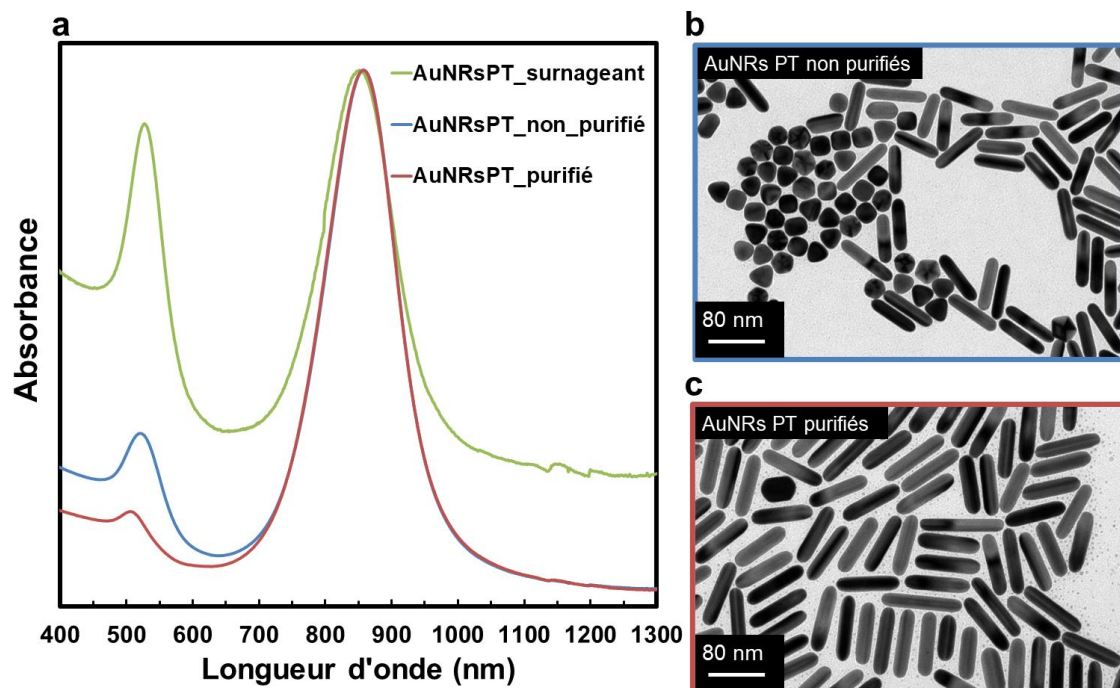


Figure IV-6 (a) Spectres d'absorption UV-visible avant (bleu) et après (rouge) floculation d'AuNRs_PT, et surnageant (vert). (b) Images TEM d'AuNRs_PT avant floculation et (c) après.

On peut voir sur la Figure IV-6 (a) ci-avant que l'absorbance à 520 nm diminue drastiquement suite à l'étape de purification. Ceci provient du fait que la présence de nanosphéroïdes en proportion importante avant purification est drastiquement réduite sous l'effet de la floculation, comme le confirment les images TEM des différentes populations (Figure IV-6(b) et (c)).

Aucune tendance claire dans la préparation des germes PT n'a pu être identifiée, et l'obtention de germes PT donnant un rendement non-négligeable d'AuNRs_PT n'est autre qu'empirique.

IV.2.4. Conclusions sur la synthèse chimique d'AuNRs

Entreprendre la synthèse d'AuNRs mono- ou polycristallins nécessite d'adapter les protocoles pour obtenir des populations de qualité. Plusieurs populations d'AuNRs de différents ARs ont pu être obtenues en changeant un paramètre de croissance bien choisi mais, dans la plupart des cas, au prix d'une diminution du rendement morphologique. Par exemple, il a suffi de diminuer le pH de la solution de croissance pour obtenir des AuNRs_SC d'AR supérieur à 5. Toutefois, le rendement en forme a alors systématiquement diminué, et la dispersion en taille a augmenté (voir Figure IV-2(d)).

- **AuNRs_SC** : la synthèse des germes_SC est robuste mais la solution de croissance d'une synthèse d'AuNRs_SC est un milieu complexe où trop de variables interviennent pour avoir une compréhension totale du mécanisme de croissance. Lors de ce travail de thèse, la synthèse d'AuNRs_SC a donc toujours été effectuée de la façon suivante : tout d'abord, une synthèse « témoin » est systématiquement effectuée. Le choix de la synthèse témoin n'est pas anodin : les paramètres de croissance de la synthèse témoin sont ceux qui se sont avérés être les plus robustes, et qui donnent lieu aux AuNRs_SC à l'origine des spectres montrés sur la Figure IV-2(b). Deuxièmement, lorsque la concentration d'un paramètre est changée, des synthèses sont effectuées en utilisant trois concentrations de ce paramètre, à la fois différentes et proches les unes des autres, afin de voir une tendance se dégager.

- **AuNRs_PT** : il s'est avéré que la seule variable importante est d'obtenir des germes_PT. La croissance de ces germes est simple et rapide, et la purification des AuNRs synthétisés est efficace. Toutefois, obtenir systématiquement un bon rendement de germes_PT s'est avéré impossible.

Ces considérations montrent qu'il est essentiel de pouvoir bien caractériser les AuNRs obtenus à la fin d'une synthèse. La spectrophotométrie UV-visible-NIR est une méthode simple, rapide et riche d'informations qui sont accessibles avant même d'observer les AuNRs par microscopie électronique. Au paragraphe IV.2.2.2, la spectrophotométrie s'est avérée être un outil simple et pratique pour juger de la présence de sous-produits dans une population d'AuNRs mono- ou polycristallins. La section suivante s'intéresse plus précisément aux autres informations contenues dans un simple spectre d'absorption UV-visible-NIR d'AuNRs_SC.

IV.3. Caractérisation d'AuNRs monocristallins par spectrophotométrie et TEM

IV.3.1. Étude d'AuNRs par spectrophotométrie : État de l'art

Un spectre d'absorption d'une solution colloïdale d'AuNRs_SC recèle de multiples informations. Bien que les images TEM apportent des informations précieuses et indispensables à la caractérisation d'une population d'AuNRs_SC, les séances de TEM sont chronophages et les aléas sont nombreux : observation de ségrégations de particules,¹³² observation de particules coalescées ou empilées les unes sur les autres... A l'inverse, un simple spectre d'absorption d'une solution colloïdale fournit plusieurs informations importantes sur l'ensemble des particules plasmoniques présentes en solution. Cette partie traite plus précisément de l'apport de la spectrophotométrie visible-NIR pour juger de la taille, du rapport d'aspect et de la distribution en taille d'une solution colloïdale d'AuNRs_SC. La Figure IV-7 ci-dessous est tirée d'un article de Luis Liz-Marzán¹⁰¹ et donne un aperçu global des informations contenues dans un spectre d'absorption d'AuNRs.

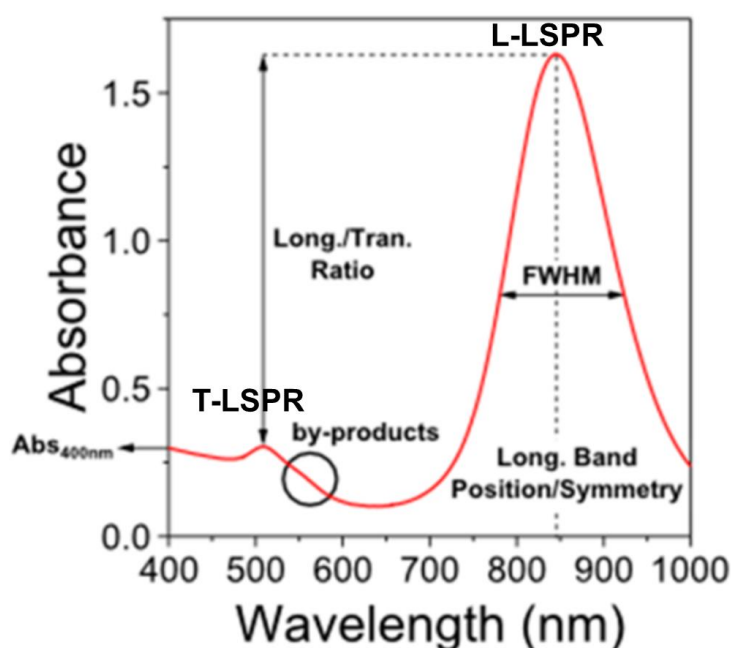


Figure IV-7 Spectre d'absorption visible-NIR typique d'une solution colloïdale d'AuNRs_SC de rapport d'aspect compris entre 4 et 4,5. Figure tirée de la référence 101.

Les informations principales contenues dans un spectre d'absorbance d'AuNRs_SC sont les suivantes :

- **Longueur d'onde $\lambda_{max,L-LSPR}$ au maximum de la bande L-LSPR:** augmente quand l'AR augmente. Plusieurs formules existent dans la littérature pour lier les deux paramètres.
- **Fwhm et symétrie de la bande L-LSPR :** plus la bande L-LSPR est étroite et symétrique, plus les dispersions d'AR et de forme sont faibles.

- **Rapport L/T** : indiqué par le « Long./Trans. Ratio » dans la Figure IV-7. Plus le rapport entre les maximas d'absorbance des bandes L-LSPR et T-LSPR est élevé, moins il y a de nanosphères en solution, car dans la majorité des cas l'absorbance relatives aux nanosphères d'or (vers 520 nm) se superpose à la bande T-LSPR.
- **Épaulement à 560nm** : si présent, caractéristique de la présence de nanocubes/nanocuboïdes d'or comme indiqué précédemment, au paragraphe IV.2.2.2.
- **Absorbance au maximum de la bande L-LSPR** : augmente avec l'AR.

L'objectif de cette partie est d'explorer en profondeur les informations qui peuvent être tirées d'un spectre d'absorption d'AuNRs_SC à l'aide de données expérimentales. On verra que la plupart des considérations décrites ci-avant ne sont en fait valables que dans quelques cas particuliers, et que l'analyse complète d'un spectre d'absorption d'une population d'AuNRs SC est une tâche délicate mais qui reste néanmoins source de précieuses informations.

On va tout d'abord étudier ci-après le vieillissement d'une solution stock d'AuNRs_SC gardée dans une solution aqueuse de CTAB (1 mM), à l'air et exposée à la lumière.

IV.3.1. Évolution temporelle d'une solution colloïdale d'AuNRs par TEM et spectrophotométrie

Les solutions d'AuNRs sont conservées avec une concentration élevée en AuNRs (l'absorbance au maximum de la bande L-LSPR de 5 μ L d'une solution stock diluée à 1 mL dans du CTAB à 1 mM est d'environ 0,8). Afin de garantir la stabilité des AuNRs en solution, on se place toujours à la concentration micellaire critique du CTAB (environ 1 mM). On constate expérimentalement que les AuNRs sédimentent avec le temps (phénomène naturel, puisque la densité de l'or est de 19,3 et celle de l'eau de 1). Toutefois, il suffit d'agiter le tube pour redisperser les AuNRs dans la solution.

Les AuNRs_SC évoluent légèrement avec le temps : on constate un léger décalage vers le bleu de la bande L-LSPR après quelques semaines en solution. À titre d'exemple, la Figure IV-8 montre cet effet de léger décalage vers le bleu observé sur le spectre d'absorption d'une population d'AuNRs_SC gardée en solution pendant 6 mois. Le maximum de la bande L-LSPR s'est déplacé en l'occurrence de $\lambda_{max,L-LSPR} = 852$ nm (après synthèse), à 846 nm à l'issue de ces 6 mois. Ce décalage vers le bleu de la bande L-LSPR est imputé à un léger arrondissement des extrémités des AuNRs, expliqué plus en détail dans le chapitre V. Ce déplacement de la bande L-LSPR vers le bleu reste cependant limité et le spectre ne montre ensuite plus d'évolution ce qui témoigne de la stabilité des AuNRs en solution sur une période de plusieurs mois, voire plusieurs années.

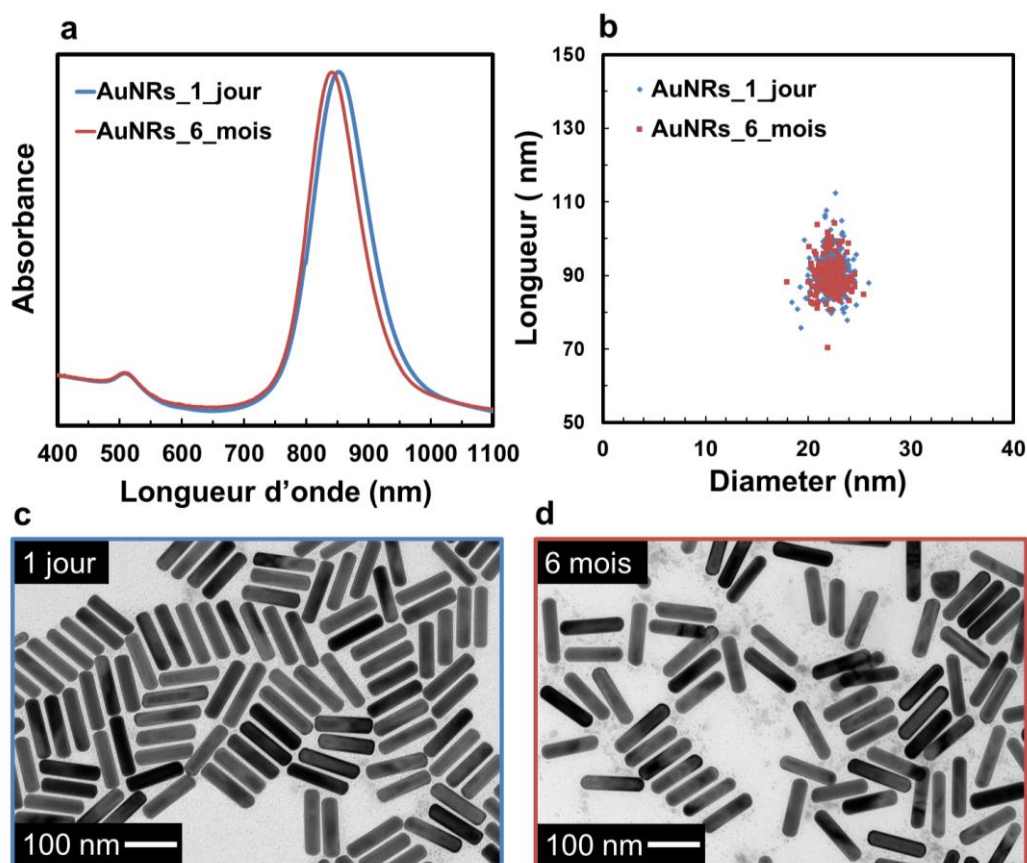


Figure IV-8 (a) Spectres d'absorbance d'une solution d'AuNRs_{SC} enregistrés 1 jour après synthèse (bleu) et après 6 mois de conservation (rouge). (b) Distributions de taille des AuNRs mesurée par TEM 1 jour et 6 mois après synthèse. Images TEM d'AuNRs_{SC} 1 jour après synthèse (c) et 6 mois après (d).

On constate que les dimensions des AuNRs_{SC} mesurées par TEM ne varient pas avec le temps (Figure IV-8(b)). Les images TEM datant d'un jour ou de six mois après la synthèse ne montrent pas de dégradation des AuNRs_{SC}, si ce n'est qu'un léger arrondissement de leurs extrémités est observable après six mois. Enfin, la fwhm de la bande L-LSPR est conservée après six mois.

IV.3.2. Lien entre la longueur d'onde du maximum de la bande L-LSPR et le rapport d'aspect

La longueur d'onde du maximum de la bande L-LSPR donne une idée assez précise de l'AR moyen de la population d'AuNRs_{SC}. En première approximation, la longueur d'onde $\lambda_{max,L-LSPR}$ et l'AR sont reliés par la formule suivante :¹⁰⁵

$$\lambda_{max,L-LSPR} = 96AR + 418 \text{ nm} \quad (\text{IV.1})$$

Cette formule a été établie pour des AuNRs_{SC} de diamètres assez faibles, autour de 10 nm. En pratique, $\lambda_{max,L-LSPR}$ dépend non seulement de l'AR mais aussi de la taille des AuNRs_{SC} considérés.¹³³ Pour illustrer ce phénomène, deux populations d'AuNRs_{SC} d'AR proches mais de diamètres différents ont été effectuées en suivant le protocole de Murray et sont présentées sur la Figure

IV-9. Les AR déterminés par analyse d'images TEM sont de 2,3 et 2,6, et les diamètres correspondants sont de 53 et 24 nm, respectivement.

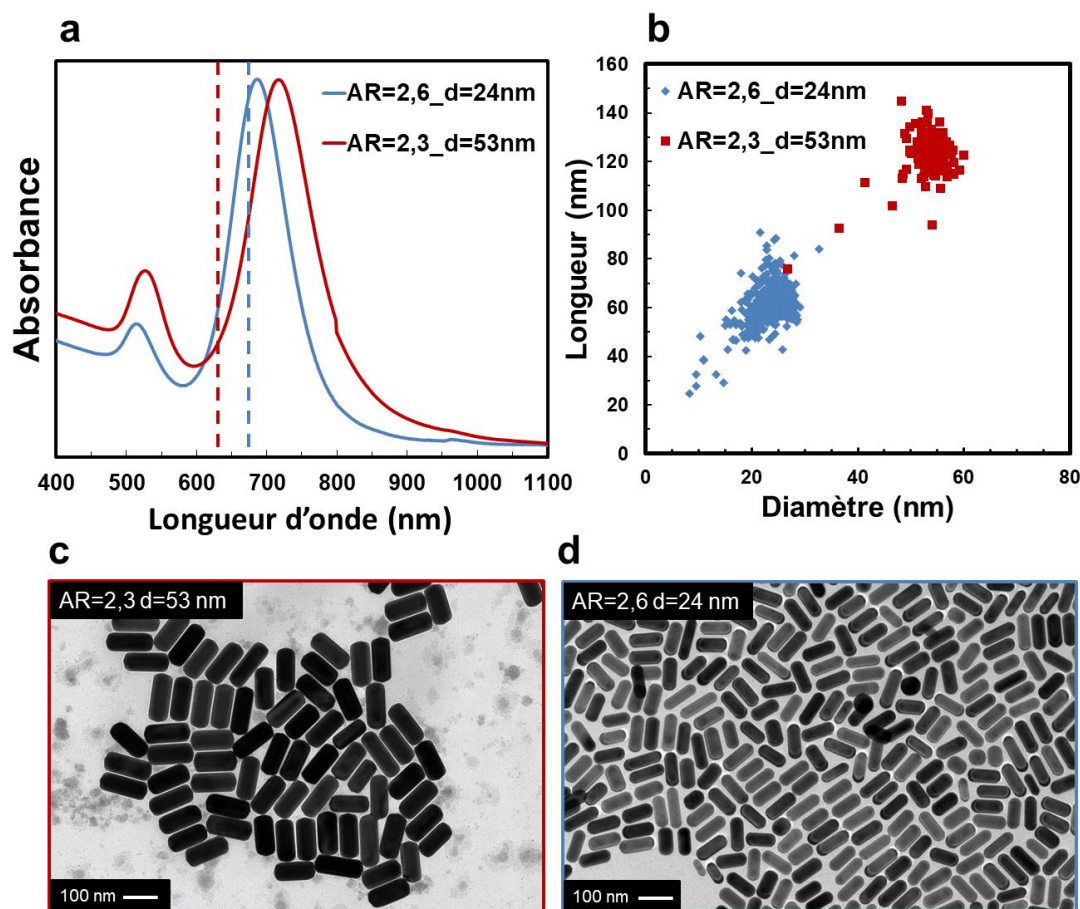


Figure IV-9 (a) Spectres d'absorption des échantillons AR=2,6 (bleu) et AR=2,3 (rouge). Les pointillés verticaux indiquent les valeurs théoriques de $\lambda_{max,L-LSPR}$ calculées avec l'équation IV.1. (b) Distributions de taille des deux échantillons. (c) et (d) Images TEM d'AuNRs_SC de rapports d'aspect AR=2,3 et AR=2,6.

Les caractéristiques structurales et spectroscopiques de ces deux échantillons sont présentées dans le tableau ci-dessous :

	AR=2,3	AR=2,6
$\lambda_{max,L-LSPR}$ (théorique)	639 nm	668 nm
$\lambda_{max,L-LSPR}$ (expérimentale)	721 nm	680 nm
Diamètre	53 nm	24 nm
Longueur	122 nm	62,4 nm
$\lambda_{max,T-LSPR}$	533 nm	520 nm
L/T	0,48	0,33

Tableau IV-3 : Dimensions et données spectroscopiques caractéristiques d'AuNRs_SC provenant de deux échantillons. Ces AuNRs_SC possèdent des rapports d'aspect proches mais sont de tailles très différentes.

• Comparaison de $\lambda_{max,L-LSPR}$ (théorique) et $\lambda_{max,L-LSPR}$ (expérimentale)

On remarque tout d'abord sur la Figure IV-9(a) que la population d'AuNRs_SC d'AR=2,3 a une $\lambda_{max,L-LSPR}$ supérieure à celle de la population d'AR=2,6, ce qui pourrait sembler contre-intuitif. Les

valeurs de $\lambda_{max,L-LSPR}$ (théorique) sont obtenues avec l'équation IV.1 en utilisant l'AR déterminé par TEM. L'accord entre les valeurs théorique et expérimentale est bien meilleur dans le cas de l'échantillon AR=2,6 car les AuNRs correspondants sont de dimensions bien plus faibles que celles des AuNRs de l'échantillon AR=2,3. Les AuNRs de l'échantillon AR=2,6 ont des dimensions plus proches de celles avec lesquelles l'équation a été établie, d'où le bon accord entre le calcul et l'expérience.

• **Comparaison des valeurs de $\lambda_{max,T-LSPR}$**

On peut voir que $\lambda_{max,T-LSPR}$ est légèrement décalé vers le rouge (533 nm) pour l'échantillon AR=2,3 dont le diamètre est le plus élevé. En effet, le diamètre de cet échantillon étant de 53 nm, l'approximation dipolaire n'est plus vérifiée et le mode T-LSPR commence à subir un léger effet de retard qui le décale vers le rouge. En fait, le mode T-LSPR se comporte d'une façon similaire à la LSPR de nanosphères d'or, pour lesquelles le plasmon est localisé vers 520 nm pour des diamètres compris entre 5 et 30 nm. L'augmentation du diamètre entraîne ensuite un décalage vers le rouge.

• **Comparaison des rapports L/T**

Le rapport d'intensité des bandes des modes L-LSPR et T-LSPR, que l'on note pour simplifier L/T, mérite aussi d'être commenté. Pour l'échantillon AR=2,3, ce rapport est de 0,48, ce qui devrait suggérer une plus grande abondance de sous-produits^{101,121} (nanosphères) que pour l'échantillon AR=2,6 dont le rapport L/T est de 0,33. D'après les images TEM, il n'en est rien : les deux échantillons montrent tous les deux environ 10% de sous-produits. Cela montre que la valeur du rapport L/T est peu informative si l'on ne connaît rien des dimensions de la population d'AuNRs_{SC} étudiée.

La largeur à mi-hauteur (fwhm) de la bande L-LSPR de ces deux échantillons n'a pas été commentée ici, car ces deux échantillons ont une L-LSPR relativement proche du seuil des transitions interbandes de l'or (517 nm). Dans la partie suivante, pour être sûr que la L-LSPR n'ait pas d'intersection avec le domaine des transitions interbandes de l'or, deux échantillons caractérisés par des rapports d'aspect légèrement plus élevés seront considérés. Leur bande L-LSPR est localisée vers 800 nm, et est donc suffisamment éloignée de 517 nm pour s'assurer que la fwhm ne dépende que de la population d'AuNRs présents en solution.

IV.3.3. Lien entre la largeur à mi-hauteur de la bande L-LSPR et la distribution de taille des AuNRs

Comme indiqué au Chapitre I, la fwhm d'une bande LSPR dépend de deux paramètres : l'amortissement de la LSPR et la polydispersité (ici caractérisée par les distributions de taille, forme et rapport d'aspect). Ainsi, une fwhm étroite est-elle signe d'un faible amortissement du plasmon, d'une faible polydispersité,

ou des deux ? Cette sous-partie a pour but de répondre à cette question en comparant des images de microscopie électronique et des spectres d'absorption UV-visible-NIR.

L'influence de la taille, du rapport d'aspect et du milieu environnant a déjà été traitée lors de l'étude d'AuNRs_SC uniques.^{134,135} Dans un article publié par l'équipe de Gregory Hartland,³⁰ les fwhm théoriques d'AuNRs_SC uniques sont calculées en prenant en compte les deux facteurs d'amortissement du plasmon (effet de surface et amortissement radiatif) et comparées à des mesures sur objet unique (de dimensions connues) effectuées par microscopie en champ sombre. Les fwhm théoriques sont ensuite tracées en fonction d'un paramètre unique : l'inverse de la longueur efficace L_{eff} de l'AuNR_SC considéré, défini par :

$$L_{eff} = d\left(1 - \frac{d}{3L}\right) \text{ où } d \text{ est le diamètre et } L \text{ la longueur de l'AuNR_SC}$$

Hartland et son équipe ont ensuite effectué des mesures de L-LSPR sur particules uniques et tracé les largeurs à mi-hauteur en fonction du paramètre L_{eff}^{-1} comme le montre la Figure IV-10 ci-après :

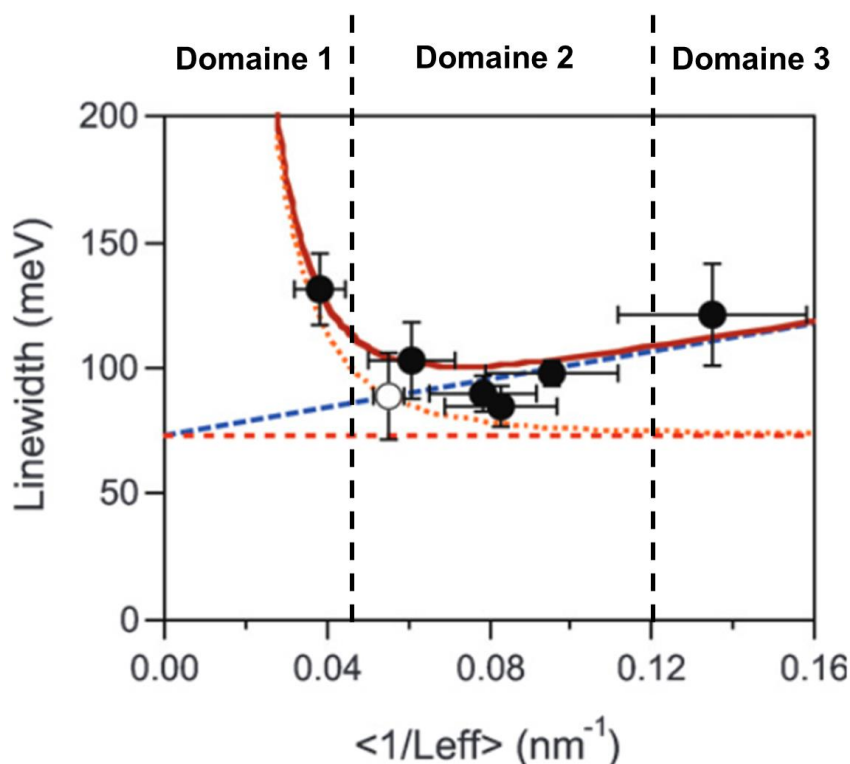


Figure IV-10 Évolution de la fwhm d'AuNRs_SC uniques en fonction de leur longueur efficace. Points : valeurs mesurées. Courbes lisses : valeurs calculées. Figure tirée de la référence 30.

On peut séparer ce graphe en trois domaines :

- **Domaine 1** : $L_{eff}^{-1} < 0,045 \text{ nm}^{-1}$, est le domaine des « gros » AuNRs, c'est-à-dire ceux dont la bande L-LSPR subit un amortissement radiatif conséquent. On voit que la fwhm augmente considérablement quand L_{eff}^{-1} diminue. Rares sont les applications de tels AuNRs, si ce n'est pour

jouer le rôle de diffuseur.

• **Domaine 2** : $0,045 \text{ nm}^{-1} < L_{eff}^{-1} < 0,12 \text{ nm}^{-1}$ est le domaine de la plupart des AuNRs étudiés dans ce travail et dans la littérature. Typiquement, un AuNR de 22 nm de diamètre et 90 nm de long aura un $L_{eff}^{-1} = 0,05 \text{ nm}^{-1}$. De tels AuNRs sont utilisés dans des applications telles que la délivrance de médicaments, l'auto-assemblage ou la bio-détection. Enfin, de tels AuNRs peuvent être utilisés pour effectuer des surcroissances d'or, d'argent ou de silice afin d'obtenir des AuNRs avec de nouvelles propriétés. Ce qui nous intéresse ici est la stabilité remarquable de la fwhm de la bande L-LSPR mesurée et calculée sur ce domaine. En effet, la fwhm reste dans une gamme très étroite d'énergie, comprise entre 100 et 115 meV pour toute valeur de L_{eff}^{-1} appartenant à ce domaine 2.

• **Domaine 3** : $L_{eff}^{-1} > 0,12 \text{ nm}^{-1}$ est le domaine des « petits » AuNRs, où l'amortissement radiatif est faible mais l'amortissement de surface est important et donne lieu à une augmentation rapide de la fwhm de la bande L-LSPR quand L_{eff}^{-1} augmente. De tels AuNRs ont une section efficace d'absorption élevée et sont utilisés en photothérapie thermique par exemple.

La fwhm de la L-LSPR d'une population d'AuNRs_SC parfaitement monodisperse appartenant au domaine 2 devrait donc se trouver aux alentours de 110 meV. En revanche, une population d'AuNRs appartenant au domaine 2 mais présentant une forte dispersion en AR devrait voir la fwhm de sa bande L-LSPR être élargie par rapport à la valeur de l'objet unique de 110 meV. Ainsi, pour des AuNRs appartenant au domaine 2, il semblerait que la simple mesure de la fwhm de la bande L-LSPR permettrait de juger de la qualité de la synthèse. Pour le prouver, deux synthèses d'AuNRs appartenant au domaine 2, d'AR comparables, l'une appelée « Monodisperse » et l'autre appelée « Polydisperse » ont été effectuées. La synthèse dite Monodisperse est ainsi nommée car elle a un écart type relatif d'AR de 7,5%, alors que la synthèse dite Polydisperse a un écart-type relatif d'AR de 21%. La synthèse Monodisperse a été effectuée selon le protocole de Murray, suivi d'une étape de purification par floculation. La synthèse Polydisperse a été effectuée en suivant le protocole de Zubarev,¹¹⁴ qui, étonnamment, a donné une forte dispersion en AR. Les caractéristiques structurales et spectroscopiques de ces deux populations d'AuNRs_SC sont présentées dans la Figure IV-11 ci-après :

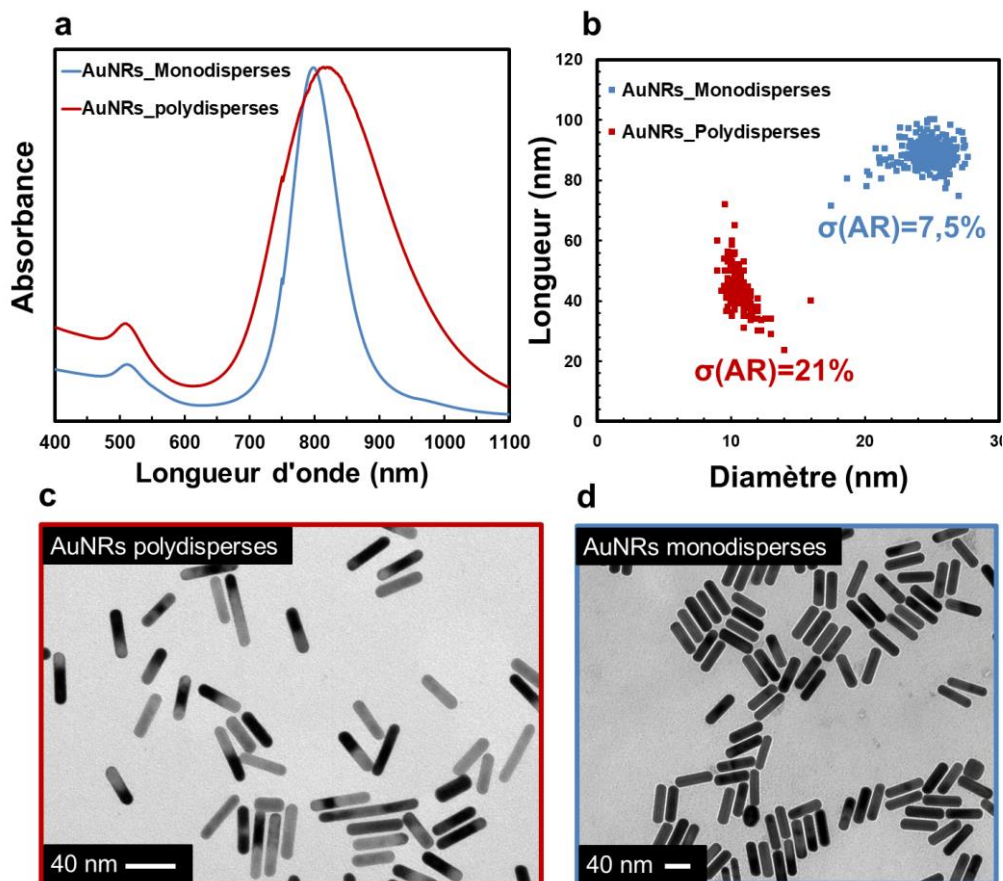


Figure IV-11 (a) Spectres d'absorption de l'échantillon « Monodisperse » (bleu) et « Polydisperse » (rouge). (b) Distributions de taille et (c) - (d) images TEM représentatives de ces deux échantillons.

Les caractéristiques structurales et spectroscopiques de ces deux échantillons sont résumées dans le Tableau IV-4 ci-dessous :

	Monodisperse	Polydisperse
Diamètre (écart-type relatif)	24,8 nm (6%)	10,6 nm (8,2%)
Longueur (écart-type relatif)	88,6 nm (5%)	43,7 (16%)
AR (écart-type relatif)	3,6 (7,5%)	4,15 (21%)
$\lambda_{max,L-LSPR}$	798 nm	813 nm
L_{eff}^{-1}	0,044 nm ⁻¹	0,1 nm ⁻¹
Fwhm théorique	114 meV	103 meV
Fwhm expérimentale	164 meV	372 meV
Rapport L/T	6,3	3,7

Tableau IV-4 Caractéristiques structurales et optiques des synthèses Monodisperse et Polydisperse.

• **Synthèse Monodisperse :**

L'écart entre les fwhm théorique et expérimentale illustre l'élargissement inhomogène de la bande L-LSPR résultant des distributions de taille et de forme qui caractérisent la synthèse Monodisperse (114 meV en théorie contre 164 meV en expérimental), et ce, bien que l'écart-type relatif sur l'AR soit faible (7,5%). On peut noter que la fwhm de la bande L-LSPR mesurée est de 164 meV, ce qui est proche de la fwhm la plus faible reportée dans la littérature pour une population d'AuNRs_SC (des bandes bien

plus fines ont été observées, mais seulement dans le cas de synthèses contrôlées d'AuNRs_PT ou de bipyramides d'or).

• **Synthèse Polydisperse :**

La fwhm de la bande L-LSPR expérimentale de la synthèse dite Polydisperse est de 372 meV, alors que la fwhm mesurée pour une particule unique de mêmes dimensions serait de 103 meV. La mesure d'une fwhm élevée avec cette synthèse est cohérente avec l'observation d'une grande diversité de rapport d'aspect sur les images TEM dont un exemple est donné sur la Figure IV-11(d). Au contraire, les images TEM de la synthèse Monodisperse montrent une diversité de rapport d'aspect beaucoup moins grande.

• **La mesure de la fwhm de la bande L-LSPR permet-elle d'avoir une information quantitative sur la distribution d'AR ?**

Il serait intéressant de pouvoir corréler de façon quantitative la fwhm de la bande L-LSPR à la distribution en AR. Ici, nous nous y essayons avec prudence.

La fwhm d'une Gaussienne d'écart-type σ est égale à $2,3548\sigma$. En supposant que l'AR caractérisant les populations d'AuNRs_SC suive une distribution gaussienne et que l'élargissement de la bande L-LSPR soit 100% corrélé à cette distribution statistique, le rapport entre les écarts-type sur l'AR devrait être égal au rapport des fwhm mesurées pour les deux synthèses. On a :

$$\frac{\sigma_{Polydisperse}}{\sigma_{Monodisperse}} = \frac{21}{7,5} = 2,8$$

Pour le calcul du rapport des fwhm, la valeur moyenne de la fwhm d'AuNRs appartenant au Domaine 2 a été retirée, soit 108 meV :

$$\frac{fwhm_{Polydisperse}}{fwhm_{Monodisperse}} = \frac{372-108}{164-108} = 4,7$$

L'écart entre ces rapports laisse à penser que : (1) l'écart-type de de l'échantillon Polydisperse a été sous-estimé ou bien (2) l'écart-type de de l'échantillon monodisperse a été surestimé ou enfin (3) La distribution en formes, non prise en compte ici, joue un rôle majeur dans l'élargissement de la bande L-LSPR. Les considérations (1) et (2) sont cohérentes, car il est possible que les mesures faites sur quelques images TEM donnent un écart-type erroné dû à un biais d'observation/de sélection. La considération (3) est moins plausible, car l'effet de la forme sur la bande L-LSPR est assez peu prononcé (Voir Chapitre 5). La corrélation entre la fwhm et la distribution d'AR mériterait d'être confirmée par une étude systématique avec d'autres échantillons, et étayée de simulations numériques.

Pour conclure, il est clair que la fwhm de la bande L-LSPR d'AuNRs_SC est au moins un bon indicateur qualitatif de la distribution de taille de la population considérée, à condition d'être dans la gamme de

L_{eff}^{-1} s'apparentant au « Domaine 2 ». Dans les domaines 1 et 3, l'amortissement radiatif (domaine 1) ou de surface (domaine 3) sont une source d'élargissement non négligeable. Par exemple, l'échantillon AR=2,3 présenté au paragraphe IV.3.2 a une L-LSPR de fwhm égale à 282 meV. Cette fwhm élevée pourrait laisser penser que cette population se caractérise par une large distribution d'AR. Il n'en est rien : cet échantillon d'AuNRs aux dimensions énormes a un $L_{eff}^{-1} = 0,022 \text{ nm}^{-1}$. Cette valeur de L_{eff}^{-1} est si faible qu'elle est en dehors de la gamme mesurée par Hartland, qui s'arrête à une fwhm de 200 meV pour $L_{eff}^{-1} = 0,028 \text{ nm}^{-1}$. La fwhm expérimentale de cet échantillon est donc large en raison de l'amortissement radiatif, et non d'une dispersion en AR particulièrement élevée.

Enfin, une donnée du Tableau IV-4 n'a pas encore été exploitée : le rapport L/T. Dans la sous-partie suivante, il est montré que, pour une valeur donnée de L_{eff}^{-1} , la fwhm de la bande L-LSPR et le rapport L/T sont liés.

IV.3.4. Lien entre la largeur à mi-hauteur de la bande L-LSPR et le rapport L/T

Le rapport L/T est de 6,3 pour la synthèse Monodisperse et de 3,7 pour la synthèse Polydisperse comme on peut le voir dans le Tableau IV-4. Cette observation laisserait à penser que la synthèse Polydisperse contient plus de nanosphères que la synthèse Monodisperse, alors que l'analyse de plusieurs images TEM montre que dans les deux cas, les sous-produits représentent entre 5 et 10% des formes observées. Cette observation peut être corrélée à la distribution d'AR. C'est l'amortissement de la bande L-LSPR en raison de la dispersion en AR qui fait diminuer le rapport L/T de façon artificielle, et non la présence de nanosphères. On peut s'en rendre compte mathématiquement en considérant les fonctions définies ci-dessous :

$$y_1(x) = \frac{0,2}{1 + (x - 5)^2} + \frac{1}{1 + \Gamma * (x - 49)^2}$$

$$y_2(x) = \frac{0,2}{1 + (x - 5)^2} + \frac{1}{1 + \Gamma * (x - 50)^2}$$

$$y_3(x) = \frac{0,2}{1 + (x - 5)^2} + \frac{1}{1 + \Gamma * (x - 51)^2}$$

Ces fonctions sont des sommes de lorentziennes, la première ayant un maximum de 0,2 pour $x=5$ et la seconde ayant un maximum de 1 pour $x=49, 50$ ou 51 respectivement. Le facteur d'amortissement Γ a été choisi arbitrairement égal à 0,2 pour élargir légèrement les bandes à des fins de lisibilité. Ces fonctions normalisées sont tracées pour x entre 0 et 80 sur la Figure IV-12. On peut remarquer que le rapport des maxima de ces deux bandes vaut 5 dans les trois cas. La somme normalisée de ces trois fonctions est aussi représentée sur la Figure IV-12. On voit que dans le cas de la somme normalisée, le

rapport entre les maxima des deux bandes n'est que de 3,48. Cet exemple, purement fictif, illustre mathématiquement le fait que le rapport L/T de la synthèse Polydisperse est plus élevé que le rapport L/T de la synthèse Monodisperse alors qu'elles sont pourtant susceptibles de produire les mêmes quantités relatives de nanosphères. Cette simple illustration mathématique permet aussi de comprendre pourquoi le rapport L/T calculé à partir des spectres de particules uniques tels qu'obtenus par la méthode DDA reste systématiquement très supérieur au rapport L/T expérimental (Cf Chapitre V).

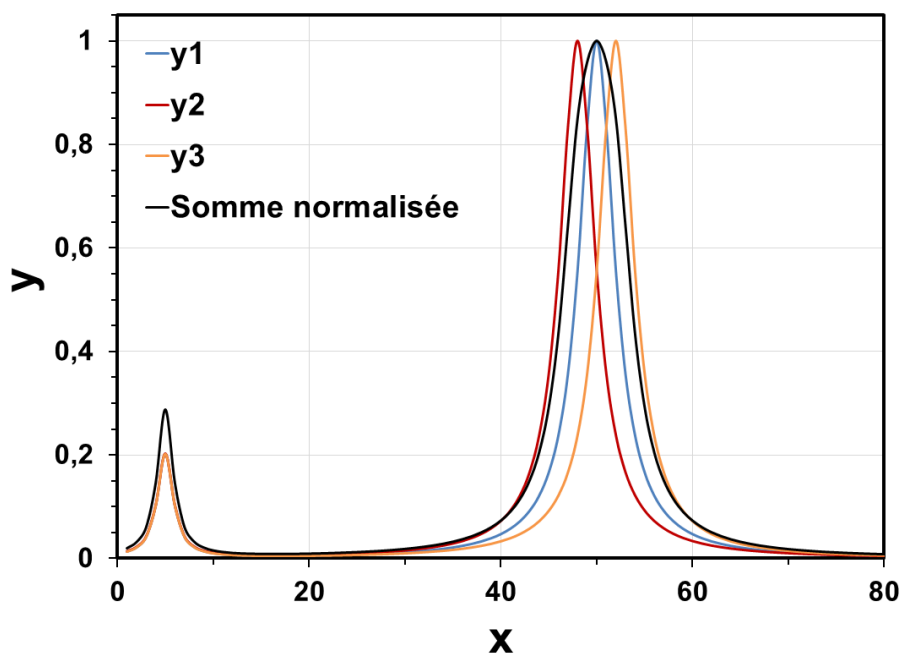


Figure IV-12 : Trois fonctions Lorentziennes dont les maxima sont espacés de 1 (bleu, rouge et orange) et la somme de ces trois fonctions, normalisée à son maximum (noir).

Pour conclure sur le rapport L/T :

- Il est dépendant des dimensions des AuNRs_SC pour un AR donné.
- Il est dépendant de la distribution d'AR.

La conclusion hâtive selon laquelle la valeur du rapport L/T pourrait avérer la présence ou non de nanosphères ou sous-produits et donc la « mauvaise » ou « bonne » qualité d'une synthèse de nanobâtonnets reste sujette à caution et pourrait mener, comme on vient de le montrer, à une fausse interprétation.

IV.3.5. Conclusions sur l'apport de la spectrophotométrie pour caractériser une population d'AuNRs

Pour conclure, le spectre d'absorption d'une population d'AuNRs_SC complètement inconnue donne deux informations qualitatives : la présence de sous-produits (nanocuboïdes) par un épaulement à 560

nm, et une estimation de l'AR par $\lambda_{max,L-LSPR}$. Le rapport L/T et la fwhm de la bande L-LSPR nécessitent d'avoir plus d'informations sur les dimensions des AuNRs_SC afin d'être exploités correctement, auquel cas ces deux paramètres informent respectivement de la présence de sous-produits (nanosphères) et de la distribution d'AR. Le rapport L/T peut s'avérer artificiellement faible dans le cas d'une large distribution d'AR. La longueur d'onde de la bande T-LSPR est un indicateur méconnu du diamètre des AuNRs, car elle ne varie presque pas pour des diamètres inférieurs à 40 nm, ce qui est le cas de la majorité des AuNRs étudiés. Les AuNRs de diamètre supérieur à 40 nm voient leur T-LSPR se décaler vers le rouge quand le diamètre augmente, au même titre que la résonance plasmon de surface de nanosphères d'or est décalée vers le rouge pour des diamètres supérieurs à 60 nm. Ces considérations ont permis de juger de nombreuses synthèses par un simple spectre d'absorption afin d'obtenir des populations d'AuNRs_SC de qualité. On peut regretter qu'une telle étude n'ait pu être effectuée sur des populations d'AuNRs_PT, mais leur synthèse s'est avérée trop peu robuste pour pouvoir s'y intéresser de près.

Dans la section suivante, on verra que la spectroscopie Raman basse fréquence informe surtout sur le diamètre et la structure cristalline des AuNRs, informations qui manquent à la spectroscopie d'absorption.

IV.4. Étude des propriétés vibrationnelles de nanobâtonnets d'or de différentes structures cristallines, rapports d'aspect et tailles

IV.4.1. État de l'art des propriétés acoustiques d'AuNRs mono- et polycristallins

Une des premières mesures des paramètres élastiques d'AuNRs_SC et d'AuNRs_PT par spectroscopie pompe-sonde a donné un module d'Young de 20 à 30% plus petit que le module d'Young de l'or massif.¹¹⁰ Les auteurs avaient attribué cette diminution à la présence de défauts dans les nanocristaux. Quelques années plus tard, ces anomalies de module d'Young ont été expliquées par Serguei Goupalov,¹³⁶ qui a recalculé la relation de dispersion du mode de respiration et du mode extensionnel en prenant en compte l'anisotropie élastique. Enfin, une étude par spectroscopie pompe-sonde sur des AuNRs_SC uniques a mesuré des paramètres élastiques de l'or comparables aux paramètres de l'or massif pour une faible proportion des AuNRs_SC étudiés, et un module d'Young 50% plus élevé que pour l'or massif pour la majorité d'entre eux.¹⁰⁸ Ces différences avaient été attribuées à des effets d'environnement, où la nature du contact entre l'AuNR_SC et le substrat pourrait être plus ou moins rigide, soulignant encore une fois la difficulté d'effectuer des mesures sur particules uniques.

Seuls deux articles font état de résultats obtenus par spectroscopie Raman basse fréquence de nanobâtonnets d'or. Le premier article, issu d'une collaboration entre le MONARIS et l'ILM (UMR 5306 CNRS-UCBL), porte sur une étude comparative par LFRS d'AuNRs_SC et de bipyramides d'or à section pentagonale.¹³⁷ Les spectres LFRS des AuNRs_SC sont riches (jusqu'à 5 modes observables, de fréquences inversement proportionnelles au diamètre) et montrent peu de dépendance envers le rapport d'aspect. En revanche, les spectres LFRS des bipyramides se sont avérés difficiles à interpréter et la simulation des modes de vibration s'est heurtée à des problèmes de convergence numérique. Le résultat principal de cet article est l'observation de modes de symétrie interdite en LFRS, attribué à une relaxation des règles de sélection par couplage plasmonique entre dimères d'AuNRs_SC.

Le second article rapporte une étude sur des AuNRs_SC emprisonnés dans une matrice de polymère.¹⁰⁷ Des calculs acousto-plasmoniques sont effectués afin d'attribuer les fréquences observées par LFRS à des modes de couplage de dimères. Les spectres enregistrés à deux longueurs d'onde différentes sont radicalement différents, contrairement à ce qui a été observé lors de cette thèse.

Lors de ce travail, nous avons tout d'abord élargi la gamme de diamètres et d'AR d'AuNRs_SC étudiés par LFRS, et retrouvé des spectres similaires à ceux qui avaient été observés. Ensuite, nous avons pu

comparer les spectres d'AuNRs_SC et d'AuNRs_PT de dimensions similaires. En effet, les AuNRs_PT sont un analogue polycristallin direct des AuNRs_SC, alors que les bipyramides d'or, bien que polycristalline, présentent une forme trop différente des AuNRs_SC pour permettre une comparaison directe. Enfin, nous avons pu compléter l'attribution de certains modes en collaborant avec Laurent Belliard (INSP, UMR 7588 CNRS-SU) pour mesurer la dépendance temporelle du changement de réflectivité d'AuNRs_SC et d'AuNRs_PT au moyen d'un dispositif de spectroscopie résolue en temps, dite « pompe-sonde ».

IV.4.2. Étude des propriétés vibrationnelles d'AuNRs polycristallins

IV.4.2.1. Présentation des échantillons

Deux échantillons d'AuNRs_PT d'AR différents ont été fabriqués et purifiés selon les protocoles de synthèse et purification présentés au paragraphe IV.2.3. Ces deux échantillons sont présentés dans la Figure IV-13 ci-dessous :

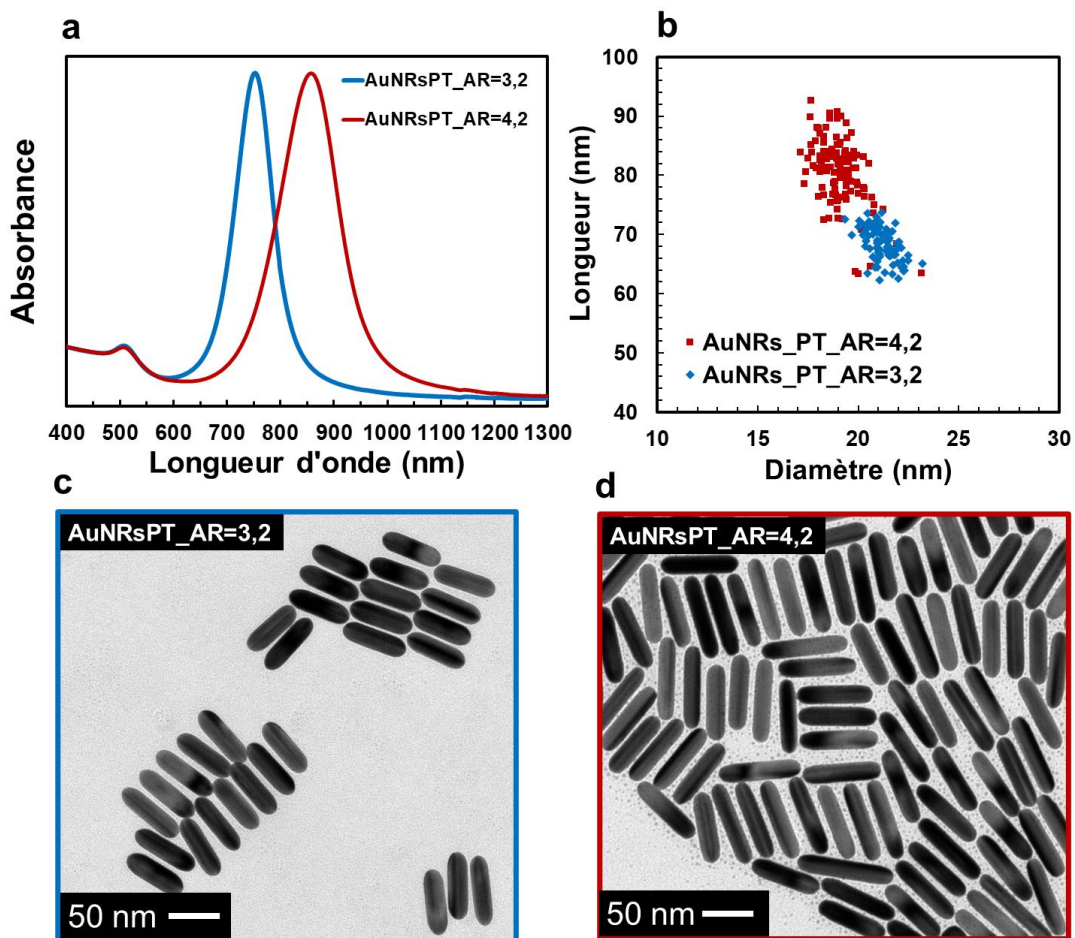


Figure IV-13 (a) Spectres d'absorption des échantillons AuNRsPT_AR=4,2 et AuNRsPT_AR=3,2 après floculation. (b) Distributions de taille déterminées par TEM. (c) et (d) Images TEM.

Les caractéristiques structurales des deux échantillons sont résumées dans le Tableau IV-5 ci-dessous :

	AuNRsPT_AR=3,2	AuNRsPT_AR=4,2
AR (% d'écart-type)	$3,2 \pm 0,2$ (6%)	$4,2 \pm 0,4$ (10%)
Diamètre (% d'écart-type)	$21,2 \pm 0,6$ nm (3%)	$19,1 \pm 1,0$ nm (5%)
Longueur (% d'écart-type)	$68,0 \pm 2,7$ nm (4%)	$80,3 \pm 5,6$ nm (7%)

Tableau IV-5 : Caractéristiques structurales des deux échantillons d'AuNRsPT étudiés.

On peut remarquer que les distributions de taille sont assez fines (moins de 10% d'écart-type relatif sur les deux dimensions) et les échantillons assez purs pour être étudiés par LFRS. On peut d'ores et déjà voir des défauts cristallins sur les images TEM de la Figure IV-14 (c) et (d). L'échantillon AuNRsPT_AR=4,2 a pu être étudié par HRTEM pour confirmer sa nature polycristalline, et quelques images sont représentées dans la Figure IV-14 ci-dessous :

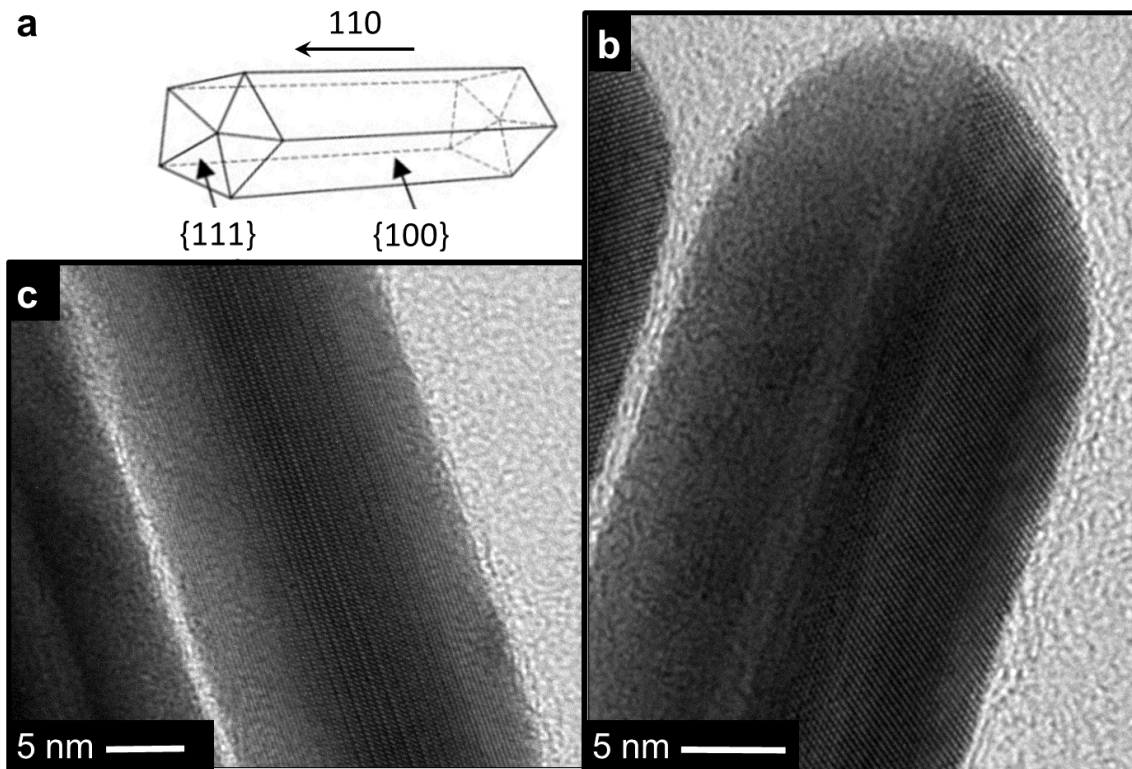
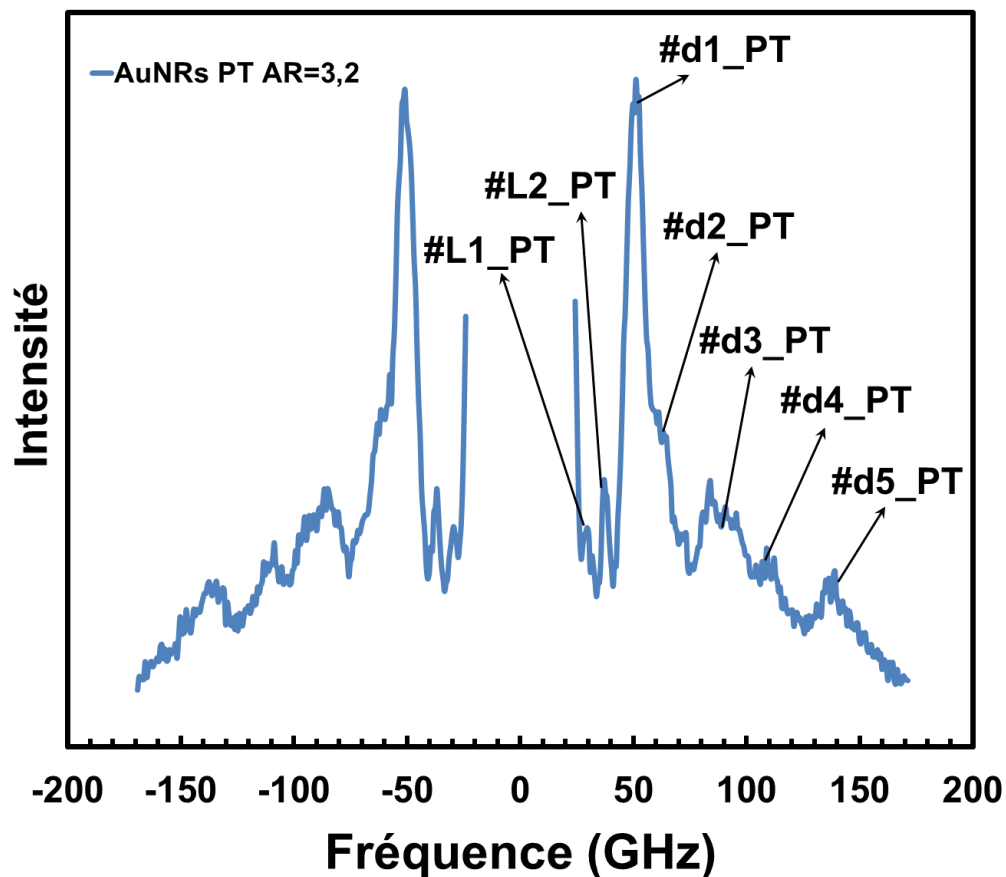


Figure IV-14 (a) Nature des facettes formant la surface d'un AuNR_PT et direction cristallographique de son axe quinaire issu de la référence 112. (b) et (c) Images HRTEM d'AuNRs_PT_AR=4,2.

Sur ces deux images HRTEM on observe que seule la moitié droite du nanocristal présenté sur la Figure IV-14 (b) est en condition de Bragg tandis que pour le nanobâtonnet de la Figure IV-14 (c), seule sa partie centrale apparaît vérifier la condition de Bragg. Ceci illustre la nature polycristalline, penta-maclée de ces AuNRs PT.

IV.4.2.2. Modes de vibration d'AuNRs polycristallins observables par spectroscopie Raman basse fréquence

Afin d'enregistrer un spectre LFRS d'AuNRs_PT, une goutte de solution concentrée est déposée sur une plaque de silicium laissée à l'air, à température ambiante. Après séchage, les échantillons sont étudiés par LFRS en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 660 nm, un objectif de microscope 100× et une puissance incidente de 1 mW. Le temps d'acquisition de chaque spectre atteint quelques dizaines de minutes à plusieurs heures. Un spectre typique de l'échantillon AuNRs_PT_AR=3,2 est représenté sur la Figure IV-15 ci-dessous. Sur ce spectre figurent les parties Stokes et Anti-Stokes et le déplacement Raman est exprimé en fréquence sur l'axe des abscisses. Plusieurs modes sont observés, et comme on le verra par la suite, certains modes ont une fréquence inversement proportionnelle au diamètre des AuNRs, et d'autres modes ont une fréquence inversement proportionnelle à la longueur des AuNRs. Les bandes sont fléchées et indexées selon la convention suivante : #d1_PT réfère au premier mode (celui de plus basse fréquence) dépendant du diamètre d'un AuNR_PT, et #L1_PT réfère au premier mode dépendant de la longueur d'un AuNR_PT.



On remarque qu'il existe au moins 5 modes dépendant du diamètre et 2 modes dépendant de la longueur. Pour le prouver, les spectres LFRS mesurés à partir des échantillons AuNRsPT_AR=3,2 et AuNRsPT_AR=4,2 sont tracés sur la Figure IV-16 ci-dessous en utilisant un nouveau mode de représentation visant à s'affranchir de la dépendance des spectres LFRS envers la taille des nano-objets.

En effet, la grandeur que nous allons ici représenter sur l'axe des abscisses correspond au produit $\nu \times d$, où ν est le décalage Raman que l'on exprime comme une fréquence, et d est le diamètre des AuNRs_PT tel que mesuré en faisant l'analyse de plusieurs images TEM (cf. Tableau IV-5). Cette grandeur s'apparente donc à une vitesse puisqu'elle possède la dimension d'une longueur par unité de temps. Sachant que la fréquence ν_i d'un mode de vibration est proportionnelle au rapport de la vitesse (longitudinale ou transverse, selon le cas) du son dans le matériau par la dimension caractéristique du nanobâtonnet (longueur ou diamètre, selon le cas), à chaque mode ν_i va correspondre un produit $\nu_i \times d$ constant. Ce type de représentation permet de comparer plus aisément des spectres mesurés à partir de différents échantillons car les bandes correspondant à un mode de vibration donné vont s'aligner sur la même abscisse. Dans ce manuscrit, nous désignerons la grandeur $\nu \times d$ par le terme de « vitesse ».

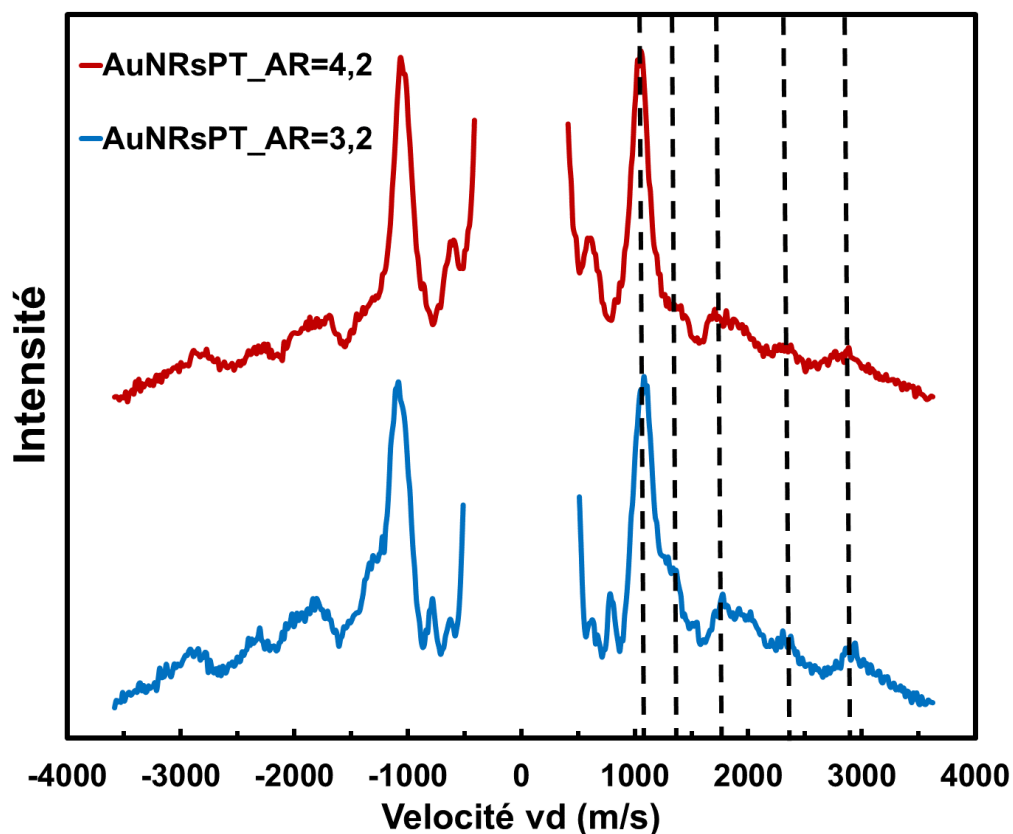


Figure IV-16 Spectres LFRS Stokes/Anti-Stokes des échantillons AuNRsPT_AR=3,2 (bleu) et AuNRsPT_AR=4,2 (rouge). La vitesse, qui correspond au produit fréquence \times diamètre, est représentée sur l'axe des abscisses. La raie Rayleigh a été supprimée, les spectres sont normalisés à la bande la plus intense et translatés verticalement. Des lignes verticales en pointillés noirs ont été tracées dans le but de matérialiser l'alignement des modes de même vitesse.

On constate que ce mode de représentation en vL permet d'aligner les 5 modes #d1_PT à #d5_PT à la même vitesse, ce qui confirme leur dépendance envers le diamètre des AuNRs_PT. Afin de voir si certains modes semblent dépendre de la longueur L , la même démarche est effectuée, et les parties Stokes de ces deux spectres sont représentées en vitesse vL , avec L la longueur des AuNRs_PT sur la Figure IV-17 ci-dessous :

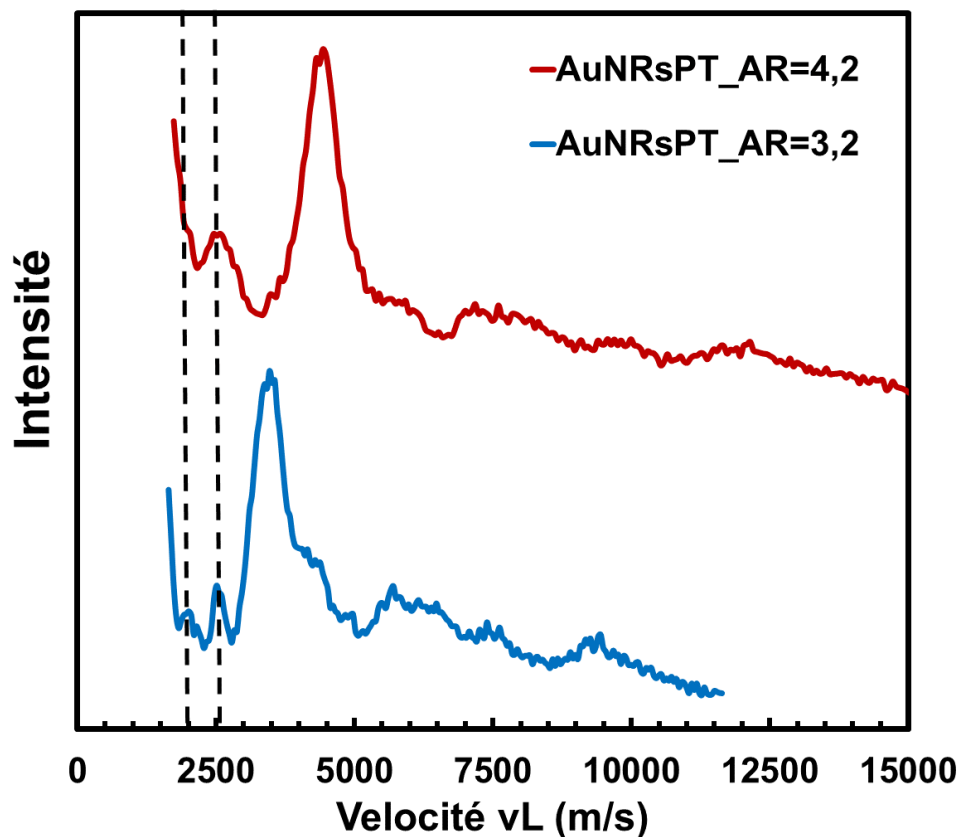


Figure IV-17 Spectres LFRS Anti-Stokes des échantillons AuNRsPT_AR=3,2 (bleu) et AuNRsPT_AR=4,2 (rouge). La vitesse, correspondant ici au produit fréquence \times longueur, est représentée sur l'axe des abscisses. La raie Rayleigh a été supprimée et les spectres ont été normalisés à la bande la plus intense et translatés verticalement. Des lignes verticales en pointillés noirs ont été tracées dans le but de matérialiser l'alignement des modes de même vitesse.

Comme on peut le voir sur la Figure IV-17, seul un mode semble clairement dépendre de la longueur des AuNRs_PT. Il s'agit du mode #L2_PT observable pour les deux échantillons à une vitesse de $vL \approx 2500 \text{ m/s}$. Le mode #L1_PT ressort clairement sur le spectre d'AuNRsPT_AR=3,2 mais ne prend l'allure que d'un faible épaulement sur le spectre de l'échantillon AuNRsPT_AR=4,2. Or, l'existence d'aucun mode dépendant du diamètre n'est prévue à une si basse fréquence.¹³⁸ C'est donc en procédant par simple élimination, que l'on peut supposer que ce mode dépende de la longueur dans la mesure où rien, jusqu'ici, ne permettrait de lui attribuer une dépendance envers la longueur des AuNRs_PT.

Pour résumer, les modes observables sur ces échantillons et leur vitesse sont regroupés dans le Tableau IV-6 ci-dessous :

Label du mode	AuNRsPT_AR=3,2	AuNRsPT_AR=4,2	Vélocités calculées	Attribution
#d1_PT	$vd = 1081 \text{ m/s}$	$vd = 1051 \text{ m/s}$	999 m/s	$E_2' (m=2)$
#d2_PT	$vd = 1260 \text{ m/s}$	$vd = 1250 \text{ m/s}$	1180 m/s	$E_1' (m=1)$
#d3_PT	$vd = 1806 \text{ m/s}$	$vd = 1804 \text{ m/s}$	1601 m/s 2085 m/s	$E_2' (m=3)$ $E_1' (m=4)$
#d4_PT	$vd = 2330 \text{ m/s}$	$vd = 2315 \text{ m/s}$	2081 m/s 2437 m/s	$A_2' (m=5)$ $A_1' (m=5)$
#d5_PT	$vd = 2859 \text{ m/s}$	$vd = 2770 \text{ m/s}$	2843 m/s	$A_1' (m=0)$
#L1_PT	$vL = 2000 \text{ m/s}$	Non observé	Non calculé	Non attribué
#L2_PT	$vL = 2509 \text{ m/s}$	$vL = 2572 \text{ m/s}$	Non calculé	Non attribué

Tableau IV-6 : Comparaison des vitesses mesurées et calculées correspondant aux modes de vibration observables sur le spectre LFRS d'AuNRs PT. Les vitesses calculées sont calculées pour des fils infinis de section penta-maclée.¹³⁷

Pour l'instant, ces modes sont seulement numérotés et seule leur dépendance envers le diamètre ou la longueur des AuNRs_PT a été identifiée. À présent, nous allons essayer de faire le lien entre ces modes et ceux qui sont actifs en Raman dans le groupe de symétrie des AuNRs_PT, qui n'est autre que D_{5h} . Les vitesses sont calculées pour un fil infini à section pentagonale par Lucien Saviot.¹³⁷

• **Attribution des modes dépendant du diamètre #d1_PT à #d5_PT**

L'existence d'un seul mode intense, le mode #d1_PT, est similaire au mode quadrupolaire intense observé sur des ensembles de nanosphères élastiquement isotropes. Ce mode #d1_PT peut être attribué immédiatement à un mode quadrupolaire $E_2' (m=2)$, pour lequel la vitesse du fil infini penta-maclé est calculée à 999 m/s et la vitesse expérimentale est autour de 1060 m/s.

Le mode #d2_PT pourrait être attribué au mode $E_1' (m=1)$ mais il est peu intense, surtout sur l'échantillon AuNRs_PT_AR=4,3 où il n'apparaît que comme un épaulement.

Le mode #d3_PT pourrait être attribué aux harmoniques des modes $E_1' (m=4)$, $E_2' (m=3)$ car sa vitesse expérimentale tombe au milieu des vitesses calculées.

De même, la vitesse expérimentale du mode #d4_PT tombe au milieu des vitesses calculées des modes $A_1' (m=5)$ et $A_2' (m=5)$.

L'observation de tels harmoniques d'autres modes demeure possible en invoquant une relaxation des règles de sélection par couplage plasmonique entre dimères,¹³⁹ comme dans le cas d'AuNRs_SC,¹³⁷ mais reste sujette à cause.

Le mode #d5_PT, peu intense, pourrait être attribué à un mode de respiration. En effet, la vitesse du mode #d5 (aux alentours de 2800 m/s) est compatible avec la vitesse calculée du mode $A_1'(m=0)$ qui est de 2843 m/s.

• **Attribution des modes #L1_PT et #L2_PT dépendant de la longueur**

Observer des modes dépendant de la longueur des AuNRs par LFRS est inattendu, car de tels modes n'avaient pas été observés lors des premiers travaux de l'équipe sur des AuNRs_SC.¹³⁷

Le mode #L1_PT a une vitesse $vL = 2000 \text{ m/s}$ pour AuNRs_PT_AR=3,2 et ne semble pas apparaître pour AuNRs_PT_AR=4,2. Seul un très faible épaulement pour une vitesse de $vL = 1800 \text{ m/s}$ apparaît pour l'échantillon d'AR=4,2 mais il est convolué avec la raie Rayleigh. On verra dans les parties qui suivent qu'un mode d'une telle vitesse peut apparaître pour certains échantillons d'AuNRs_SC.

Le mode #L2_PT est bien visible sur les deux échantillons et dépend bien de la longueur, car les vitesses mesurées à partir des deux échantillons sont très proches ($vL = 2500 \text{ m/s}$). Un mode de vitesse vL comparable est aussi parfois observé sur des AuNRs_SC.

Le mode #d5_PT ayant été attribué à un mode de respiration, et le mode #L1_PT ayant été attribué à mode extensionnel, il serait intéressant de comparer les résultats LFRS à une spectroscopie qui, à priori, ne permet de détecter que des modes symétriques (*i.e.*, mode extensionnel et mode de respiration). Ainsi, l'échantillon AuNRsPT_AR=3,2 a été étudié par spectroscopie pompe-sonde à l'INSP en collaboration avec Laurent Belliard.

IV.4.2.3. Modes de vibration d'AuNRs polycristallins observables par spectroscopie pompe-sonde

Comme indiqué au Chapitre II, la spectroscopie pompe-sonde a des règles de sélection plus strictes que la LFRS et les modes observables sont surtout les modes symétriques extensionnels ou de respiration. L'échantillon AuNRsPT_AR=3,2 a donc été étudié par cette technique de spectroscopie résolue en temps. Il s'agit du même échantillon que celui étudié par LFRS (dépôt de goutte séchée sur une plaque de silicium). Le faisceau "pompe" est émis par un laser femtoseconde pulsé ayant une longueur d'onde de 400 nm et le signal observé est la différence de réflectivité d'une sonde à 800 nm induite par la pompe en fonction du retard temporel entre la pompe et la sonde.

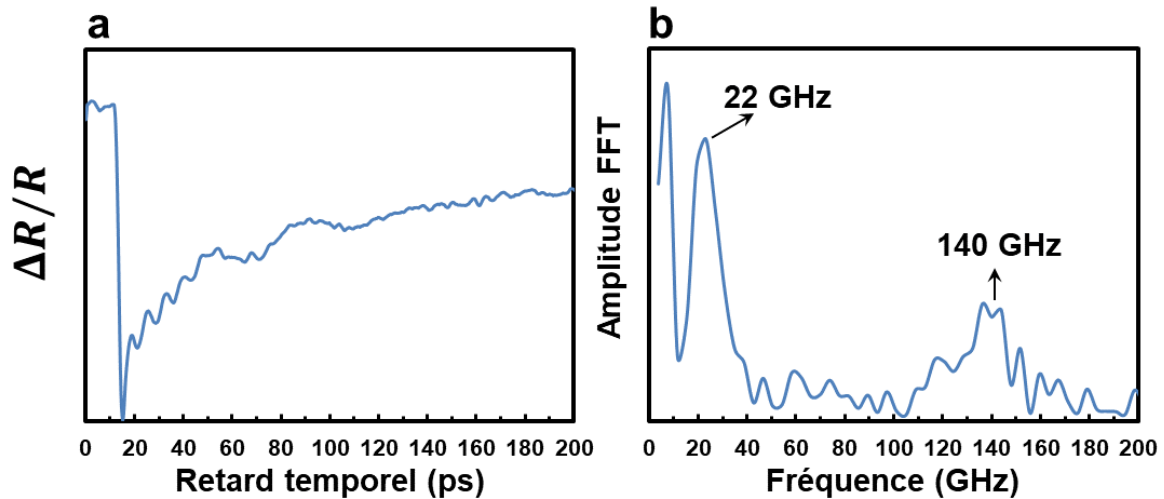


Figure IV-18 (a) Dépendance temporelle du changement de réflectivité induit par la pompe $\Delta R/R$ mesuré à partir de l'échantillon AuNRsPT_AR=3,2 et (b) Transformée de Fourier du changement de réflectivité pour passer dans l'espace des fréquences.

Comme le montre la Figure IV-18(a), le signal temporel est composé d'une fréquence lente (enveloppe) et d'une fréquence plus rapide (petites modulations de l'enveloppe) et s'estompe après seulement quelques oscillations de l'enveloppe. La transformée de Fourier de ce signal donne effectivement deux fréquences, l'une de 22 GHz et l'autre de 140 GHz. La fréquence de 140 GHz correspond à une vitesse $vd = 2940 \text{ m/s}$ qui corrèle bien avec le mode #d5_PT de vitesse $vd = 2859 \text{ m/s}$ rapporté dans le Tableau IV-6. En revanche, le mode à 22 GHz ne corrèle à aucune fréquence observée par LFRS sur cet échantillon. Cette fréquence correspond à des vitesses de valeur $vd = 462 \text{ m/s}$ et $vL = 1518 \text{ m/s}$. On peut noter que si une fréquence de vitesse $vL = 1518 \text{ m/s}$ existait sur cet échantillon, elle serait seulement visible sous forme d'un épaulement de la raie Rayleigh sur un spectre Raman et donc difficile à pointer. À l'inverse, le mode #L2_PT observé précédemment par LFRS avec une vitesse de $vL = 2572 \text{ m/s}$ n'est pas observé en pompe-sonde.

Enfin, on peut constater que le mode quadrupolaire est le grand absent des fréquences présentes dans la FFT, ce qui confirme une fois de plus que ce mode n'est à priori pas observable usuellement par spectroscopie pompe-sonde.

Cette section montre la richesse et la complexité d'un spectre LFRS d'AuNRs_PT, ainsi que l'apport d'une autre technique à l'attribution du mode #d5_PT. La partie suivante s'intéresse de plus près aux propriétés vibrationnelles d'AuNRs_SC de diamètre et d'AR différents, ainsi qu'à la comparaison de leurs spectres LFRS avec les spectres LFRS d'AuNRs_PT.

IV.4.3. Comparaison des propriétés vibrationnelles d'AuNRs monocristallins et d'AuNRs polycristallins

La synthèse d'AuNRs_SC étant mieux maîtrisée que celle d'AuNRs_PT, des AuNRs_SC de différents diamètres, longueurs et ARs ont pu être fabriqués et étudiés. Au vu du nombre d'échantillons étudiés, ceux-ci sont présentés au fil de l'eau au début de chaque sous-partie. Chaque synthèse d'AuNRs_SC a été purifiée par floculation et a un rendement de forme estimé à environ 95%, sauf en ce qui concerne les AuNRs_SC d'AR inférieur à 3 et de faibles dimensions (diamètre inférieur à 35 nm) pour lesquels la floculation s'est avérée inefficace. Ces derniers AuNRs_SC ont toutefois un rendement de forme suffisant pour être exploité par LFRS. Chaque échantillon est désigné de façon unique par sa structure cristalline et son rapport d'aspect, par exemple, un seul échantillon d'AuNRs monocristallins avec un AR de 4 est étudié ici et son nom est AuNRs_SC_AR=4. Pour faciliter l'identification des divers échantillons, nous adoptons à partir d'ici un code couleur attribuant à chacun une couleur différente. Tout d'abord, la structure cristalline des AuNRs_SC est présentée et étayée de données de microscopie électronique.

IV.4.3.1. Structure cristalline et facettage des AuNRs monocristallins

Comme indiqué dans le paragraphe IV.1, la structure des AuNRs_SC n'est ni un simple cylindre, ni un cylindre terminé par deux hémisphères. Les AuNRs_SC ont un grand axe selon la direction [001], une section transverse octogonale et des faces latérales à hauts indices de Miller {250}.¹⁰⁴ Il a été possible d'observer des AuNRs_SC se tenant debout sur la grille TEM. Il s'agit de l'échantillon AuNRs_SC_AR=2,3 pour lequel le large diamètre de 53 nm des AuNRs_SC est propice à ce qu'ils s'auto-organisent dans une posture verticale. Cet échantillon a déjà été présenté au paragraphe IV.3.2.

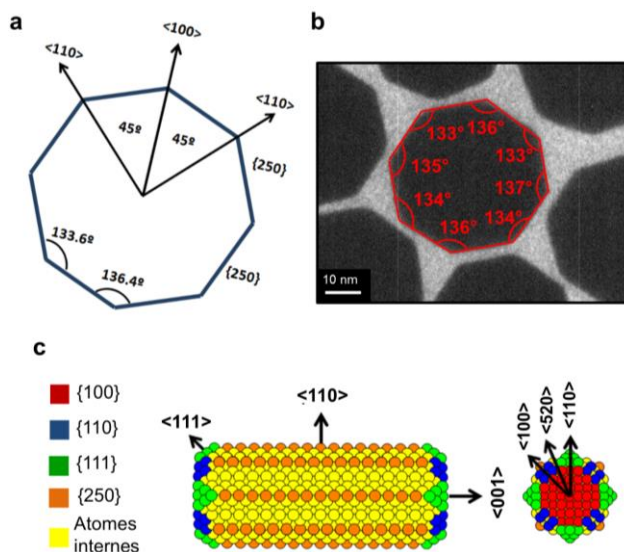


Figure IV-19 (a) Schéma théorique de la section transverse d'un AuNR_SC. (b) Image TEM d'AuNRs_SC de 53 nm de diamètre se tenant debout et faisant clairement apparaître les angles mesurés entre facettes latérales. (c) Modèle 3D d'un AuNR_SC selon le modèle de Liz-Marzán. Les panneaux (a) et (c) sont issus de la référence 104.

Comme on peut le voir sur la Figure IV-19 (a) et (b), le profil de la section transverse d'un AuNR_SC se tenant debout et les angles mesurés entre les facettes latérales sont compatibles avec le modèle de Liz-Marzán.^{103,104} Enfin, la Figure IV-20 ci-dessous montre une image HRTEM d'un AuNR_SC de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4, qui est bien monocristallin.

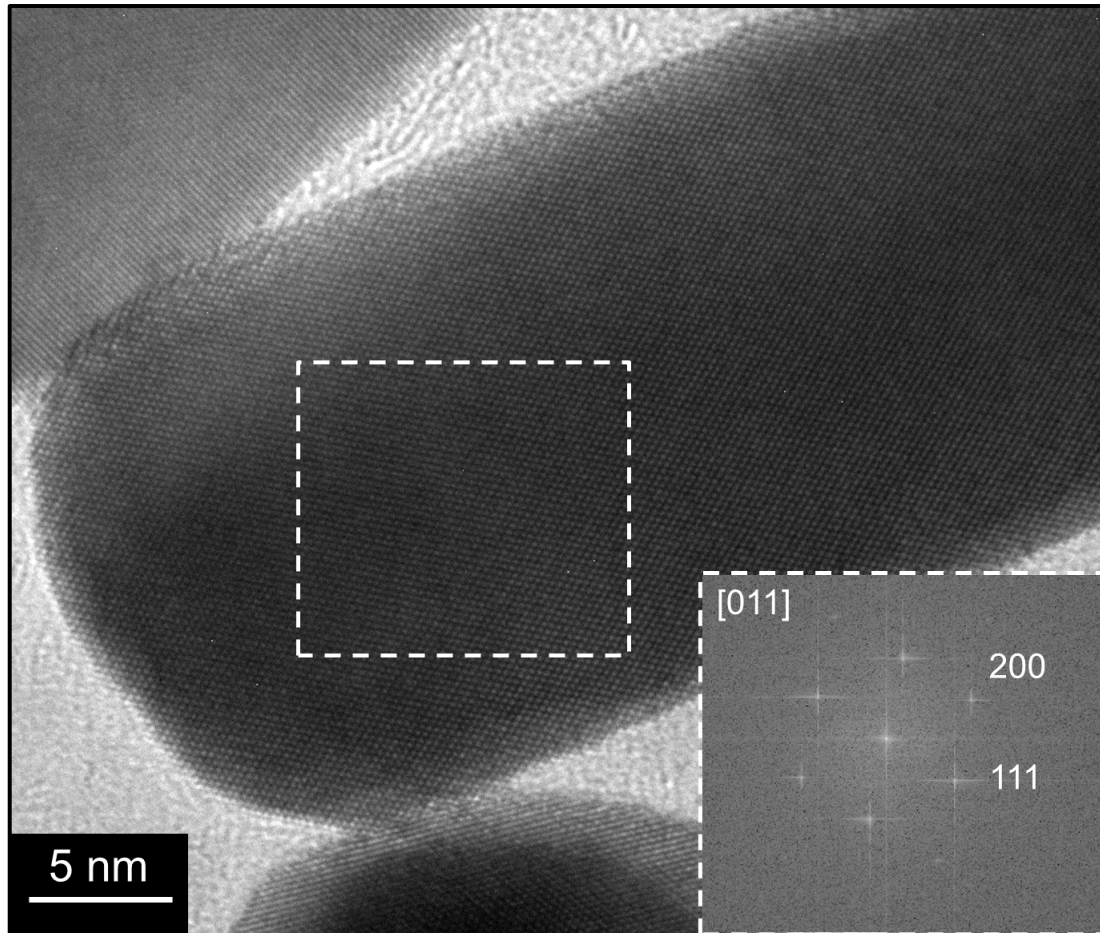
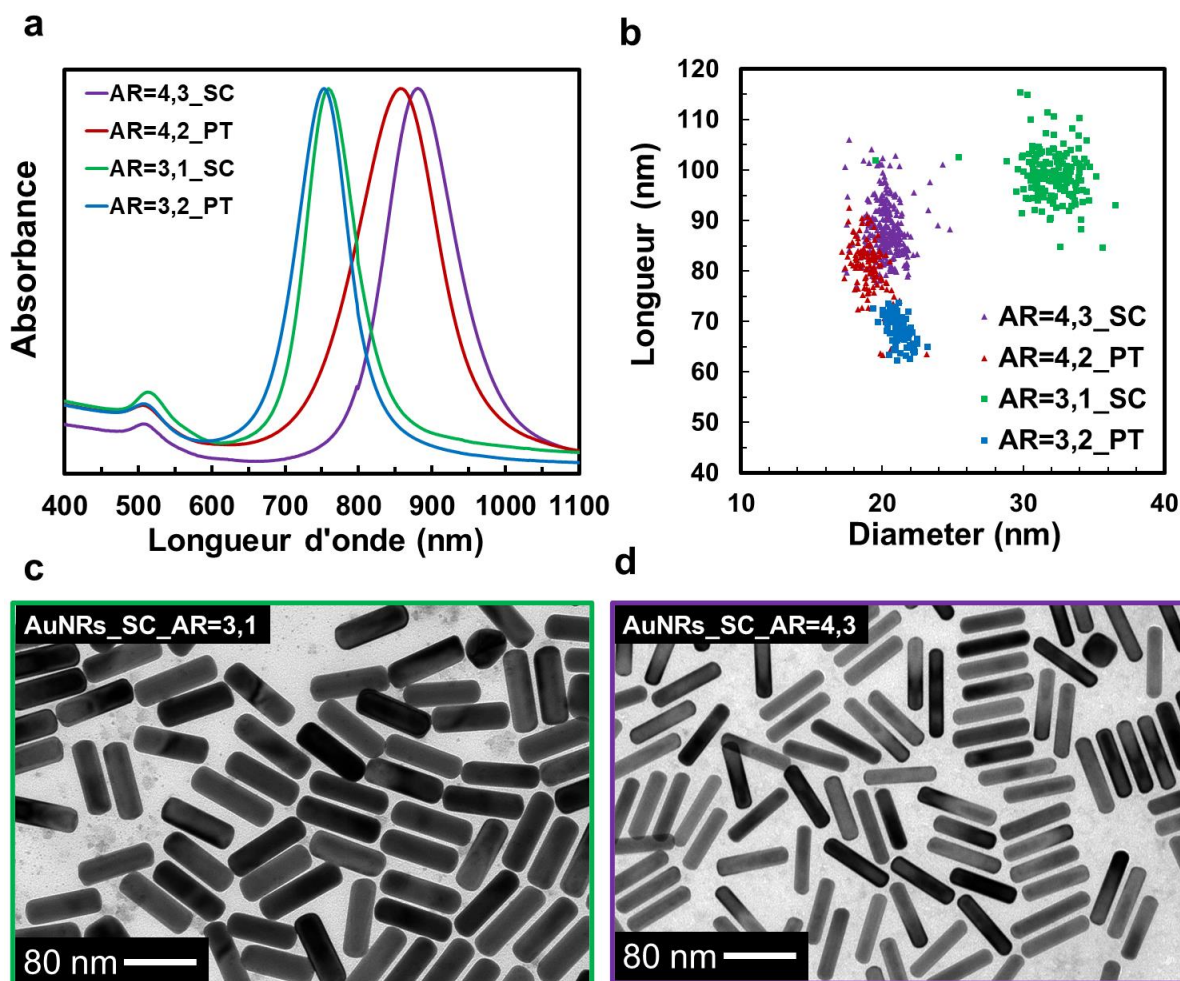


Figure IV-20 Image HRTEM montrant une vue partielle d'un AuNR_SC de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4. Dans l'encadré figure la FFT de la zone délimitée par le cadre en pointillés.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la cristallinité des AuNRs sur leurs propriétés acoustiques.

IV.4.3.2. Influence de la structure cristalline sur les propriétés acoustiques d'AuNRs

Des AuNRs_SC ayant des ARs proches de ceux des AuNRs_PT étudiés dans la partie précédente ont été synthétisés. Les dimensions des AuNRs_SC de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4,3 étant très proches de celles caractérisant l'échantillon AuNRs_PT_AR=4,2, cela favorisera la comparaison des deux types d'AuNRs en faisant changer le moins de paramètres possibles. Ces deux échantillons sont présentés dans la Figure IV-21 :



Les caractéristiques structurales des AuNRs_SC et PT étudiés ici sont regroupées dans le Tableau IV-7 ci-dessous :

	AuNRs_SC AR=3,1	AuNRs_SC AR=4,3	AuNRs_PT AR=3,2	AuNRs_PT AR=4,2
AR (% d'écart-type)	$3,1 \pm 0,3$ (10%)	$4,3 \pm 0,3$ (8%)	$3,2 \pm 0,2$ (6%)	$4,2 \pm 0,4$ (10%)
Diamètre (% d'écart-type)	$32,2 \pm 1,6$ nm (5%)	$20,2 \pm 1,0$ nm (5%)	$21,2 \pm 0,6$ nm (3%)	$19,1 \pm 1,0$ nm (5%)
Longueur (% d'écart-type)	$99,0 \pm 6,0$ nm (6%)	$88,0 \pm 7,0$ nm (8%)	$68,0 \pm 2,7$ nm (4%)	$80,3 \pm 5,6$ nm (7%)

Tableau IV-7 : Dimensions et AR des AuNRs mono- et polycristallins de quatre échantillons différents.

Afin de se familiariser avec les spectres LFRS d'AuNRs_SC, la Figure IV-22 ci-dessous montre un spectre LFRS typique de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1 où les modes sont indexés en utilisant la même convention que les modes d'AuNRs_PT. La majorité des spectres LFRS d'AuNRs_SC montre un profil similaire à celui présenté sur la Figure IV-22 ci-après :

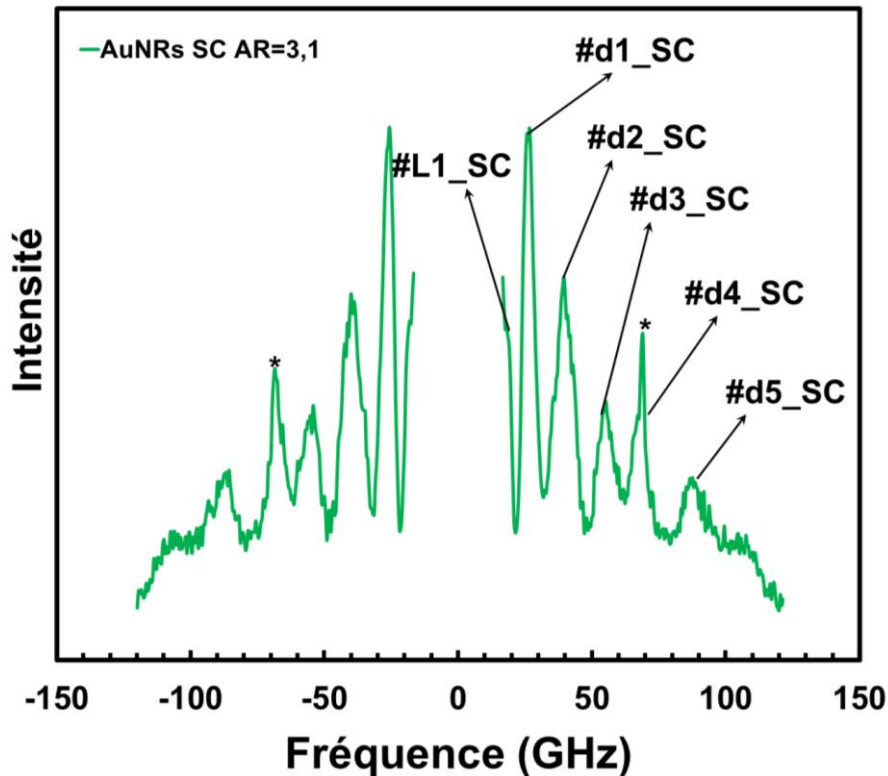


Figure IV-22 Spectre LFRS Stokes/Anti-Stokes typique de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1. Les étoiles indiquent des "spikes" causés par un dispositif permettant de filtrer les modes indésirables du laser. Ces spikes sont systématiquement à 68 GHz sur les échantillons réfléchissant. Parfois leur harmonique est visible à 136 GHz.

Sur ce spectre, on discerne distinctement 5 modes dont les fréquences dépendent du diamètre et on peut deviner un épaulement qui semble correspondre à un mode dont la fréquence dépend de la longueur. Les 5 modes dépendant du diamètre sont bien résolus, et on verra par la suite que la dépendance envers le diamètre est robuste et la LFRS permet à elle seule de mesurer le diamètre d'une population d'AuNRs_SC.

Le supposé mode de plus basse fréquence qui semble dépendre de la longueur (#L1_SC) n'apparaîtrait ici que sous forme d'un épaulement. Encore une fois, il est considéré comme dépendant de la longueur car aucun mode dépendant du diamètre à si basse fréquence ne ressort des calculs.¹³⁸ De tels modes peuvent apparaître sur des spectres LFRS d'AuNRs_SC, avec une vitesse $vL \approx 1800 \text{ m/s}$ (#L1_SC) ou une vitesse $vL \approx 2500 \text{ m/s}$ (#L2_SC).

La Figure IV-23 ci-dessous montre les spectres LFRS représentés en fonction des vitesses v_d et v_L des quatre échantillons présentés dans la Figure IV-21 ci-avant :

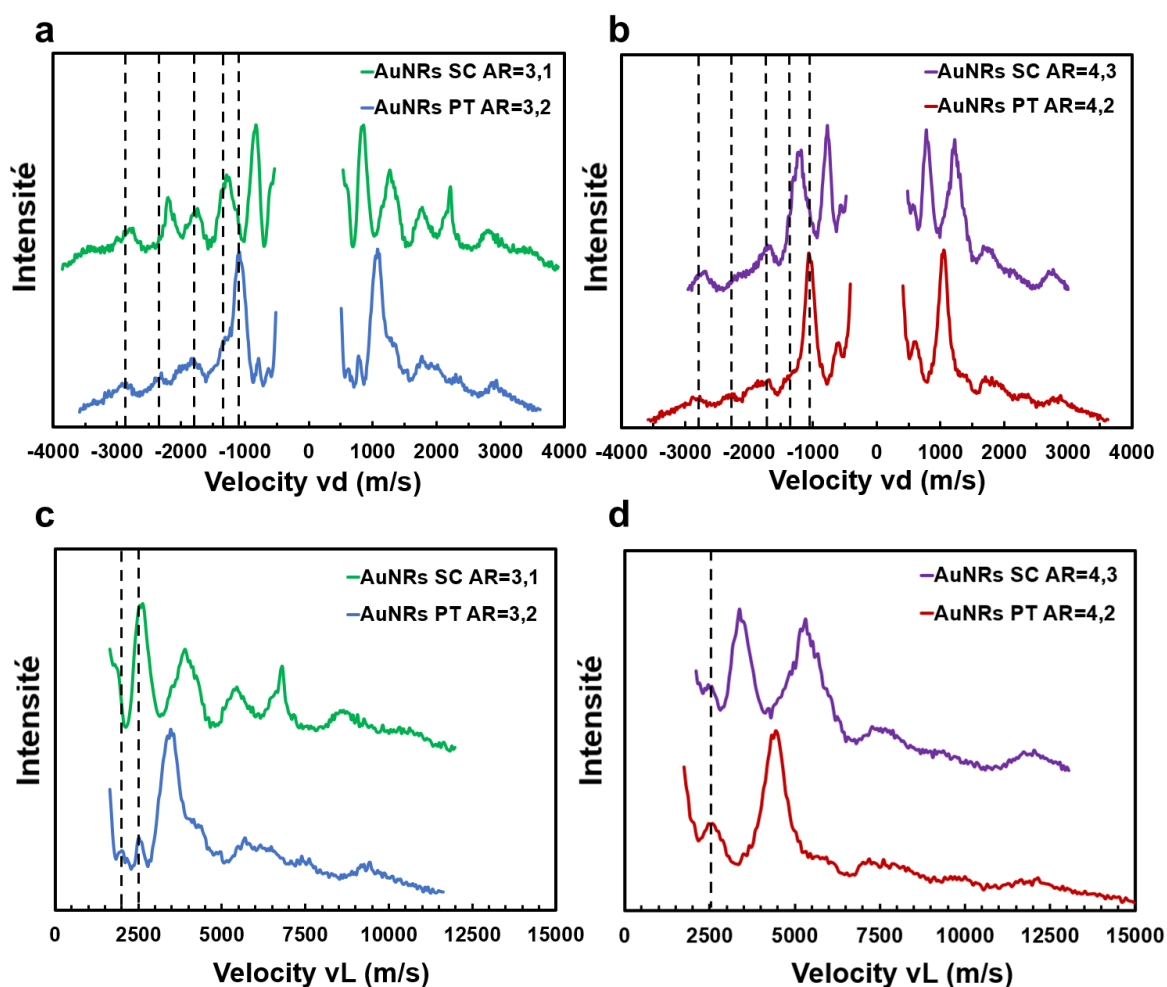


Figure IV-23 Spectres LFRS d'AuNRs de rapports d'aspect quasi-identiques tracés en fonction des vitesses v_d (a et b) et v_L (c et d) pour comparer, d'une part, les échantillons AuNRs_PT_AR=3,2 et AuNRs_SC_AR=3,1 (a et c) et, d'autre part, les échantillons AuNRs_PT_AR=4,2 et d'AuNRs_SC_AR=4,3 (b et d). Des traits verticaux en pointillés noirs indiquent les positions des modes d'AuNRs_PT en vue de les comparer directement via les spectres à celles des modes d'AuNRs_SC.

Comme le montrent les Figure IV-23 (a) et (b), le mode quadrupolaire #d1_PT des AuNRs_PT n'a pas d'équivalent sur les spectres LFRS des AuNRs_SC. La bande du mode quadrupolaire se scinde en deux composantes, qui sont les deux bandes les plus intenses observables sur un spectre LFRS d'AuNRs_SC. Les modes correspondants sont labélisés #d1_SC et #d2_SC, respectivement, selon l'ordre croissant des fréquences. En marge de ces deux modes, nous observons trois autres modes associés à des bandes moins intenses : #d3_SC, #d4_SC et #d5_SC. On observe aussi sur la Figure IV-23(c) et (d) l'émergence d'une bande à très basse fréquence, autour de $v_L = 1833 \text{ m/s}$ sur le spectre LFRS de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1 et autour de $v_L = 2558 \text{ m/s}$ pour l'échantillon AuNRs_SC_AR=4,3. Dans ce qui suit, nous appellerons les modes correspondants #L1_SC et #L2_SC, respectivement.

Les modes observables sur les spectres d'AuNRs_SC et leur vélocité sont regroupés dans le Tableau IV-8 ci-dessous et comparés aux vélocités des modes des AuNRs_PT et aux vélocité calculées pour un fil infini de section circulaire :¹³⁷

Labels des mode	AuNRs_SC_AR=3,1	AuNRs_SC_AR=4,3	Vélocités des AuNRs_PT	Vélocités calculées	Attribution
#d1_SC	$vd = 827 \text{ m/s}$	$vd = 798 \text{ m/s}$	1066 m/s	650 m/s	$B_{1g} (m=2)$
#d2_SC	$vd = 1270 \text{ m/s}$	$vd = 1186 \text{ m/s}$	1255 m/s	1100 m/s	$B_{2g} (m=2)$
#d3_SC	$vd = 1780 \text{ m/s}$	$vd = 1762 \text{ m/s}$	1805 m/s	1795 m/s 1805 m/s	$A_{1g} (m=4)$ $E_u (m=5)$
#d4_SC	$vd = 2175 \text{ m/s}$	$vd = 2185 \text{ m/s}$	2322 m/s	2113 m/s	$B_{1g} (m=6)$
#d5_SC	$vd = 2849 \text{ m/s}$	$vd = 2760 \text{ m/s}$	2815 m/s	2356 m/s	$A_{1g} (m=0)$
#L1_SC	$vL = 1833 \text{ m/s}$	Non observé	2000 m/s	2158 m/s	Extensionnel ?
#L2_SC	Non observé	$vL = 2558 \text{ m/s}$	2540 m/s	3094 m/s	Extensionnel ?

Tableau IV-8 : Vélocités mesurées à partir des bandes observables sur un spectre LFRS d'AuNRs_SC. Les vélocités moyennes mesurées à partir des échantillons AuNRs_PT sont rappelées dans la quatrième colonne.

Toutes ces vélocités sont proches de celles observées sur les échantillons AuNRs_PT, à part le mode #d1_SC dont la vélocité s'éloigne beaucoup de la vélocité du mode #d1_PT.

La vélocité du mode #d2_SC est très proche de celle du mode #d2_PT, mais le mode #d2_PT n'apparaît que sous la forme d'un épaulement de la bande correspondant au mode #d1_PT. À l'inverse, les deux bandes que nous attribuons aux modes #d1_SC et #d2_SC sont clairement séparées l'une de l'autre. Cette différence de profil peut laisser penser que ces deux modes ne sont pas de même nature.

Les vélocités des modes #d3 et #d5 que nous mesurons à partir des échantillons d'AuNRs de structures SC et PT sont très proches, ce qui laisse à penser que ces deux modes de vibration ne sont que peu voire pas du tout dépendants de la structure cristalline.

La vélocité du mode #d4, quant à elle, semble davantage dépendre de la structure cristalline des AuNRs au regard de la différence de l'ordre de 7% qui sépare les vélocités des AuNRs_SC et AuNRs_PT.

Enfin, les modes #L1 et #L2, quand ils sont observés, ont des vélocités proches. Il est intéressant de noter que le mode #L2_SC n'est pas observé sur l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1. En effet, on peut supposer que ce mode de vibration devrait donner lieu à l'émergence d'une bande qui, au mieux, ne formerait qu'un épaulement sur l'aile basses fréquences de la bande du mode #d1_SC. Les spectres d'AuNRs_SC_AR=3,1 ne montrent pourtant aucun épaulement de ce genre et la seule bande visible est celle que nous attribuons au mode #d1_SC. Notons cependant que les résultats exposés ne permettent pas d'exclure l'existence d'une bande relative au mode #L2_SC sur le spectre de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1 puisque l'hypothèse d'un recouvrement total de cette bande avec celle plus intense du mode #d1_SC reste plausible.

IV.4.3.3. Modes observables par spectroscopie pompe-sonde d'AuNRs monocristallins

L'échantillon AuNRs_SC_AR=4 a été étudié par LFRS et, parallèlement, par spectroscopie pompe-sonde dans le but d'attribuer au mieux les modes observés. Cet échantillon est présenté dans la Figure IV-24.

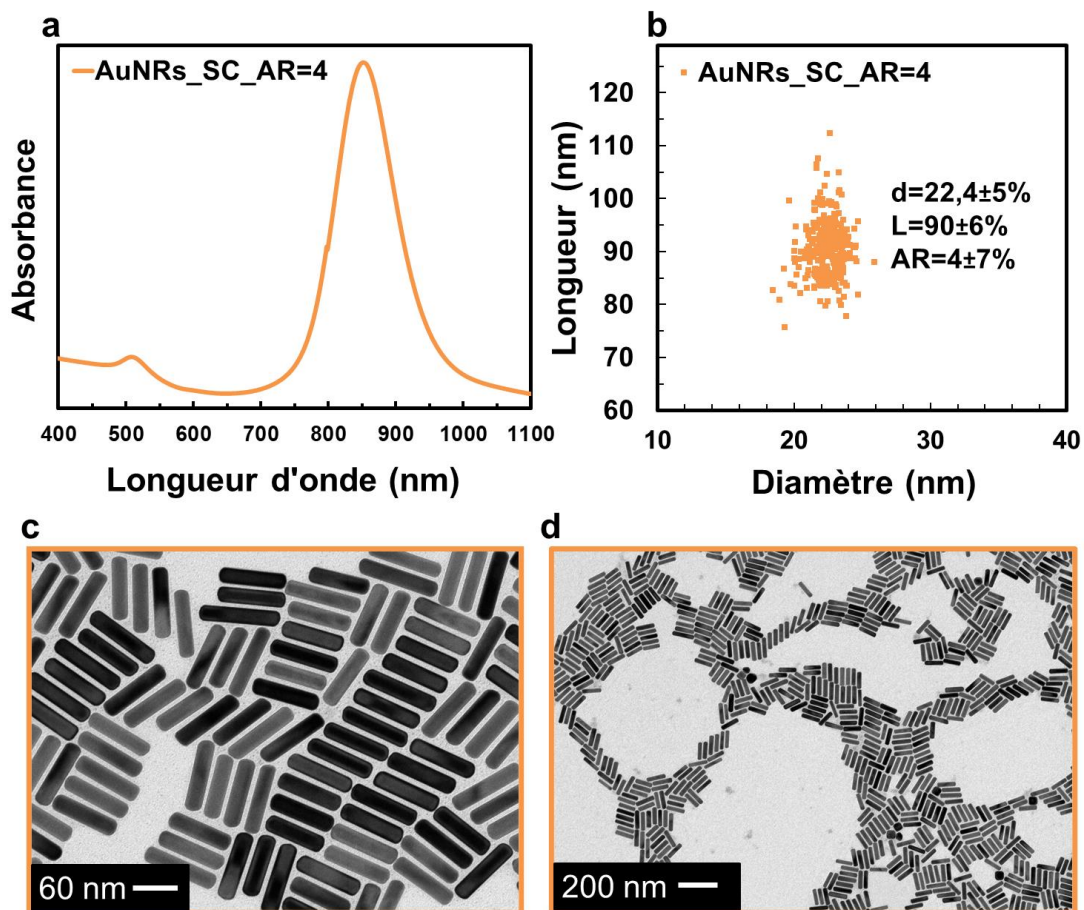


Figure IV-24 (a) Spectre d'absorption et (b) Distribution de taille de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4. (c) et (d) Images TEM montrant des AuNRs provenant de ce même échantillon, enregistrées avec différents grossissements.

Cet échantillon a été abondamment étudié lors de cette thèse. On le retrouve sur l'image HRTEM de la Figure IV-20. Les AuNRs de cet échantillon ont servi de germes pour faire croître à leur surface une couche d'argent et former des cuboïdes cœur-coquille Au@Ag. La synthèse de ces nano-objets bimétalliques sera abordée au Chapitre V, ainsi que leurs propriétés optiques et leur modélisation par la méthode DDA. Les résultats qui nous intéressent dans ce paragraphe sont ceux obtenus en étudiant l'échantillon AuNRs_SC_AR=4 par LFRS et par spectroscopie pompe-sonde. Les spectres qui découlent de ces mesures sont présentés sur la Figure IV-25 ci-après :

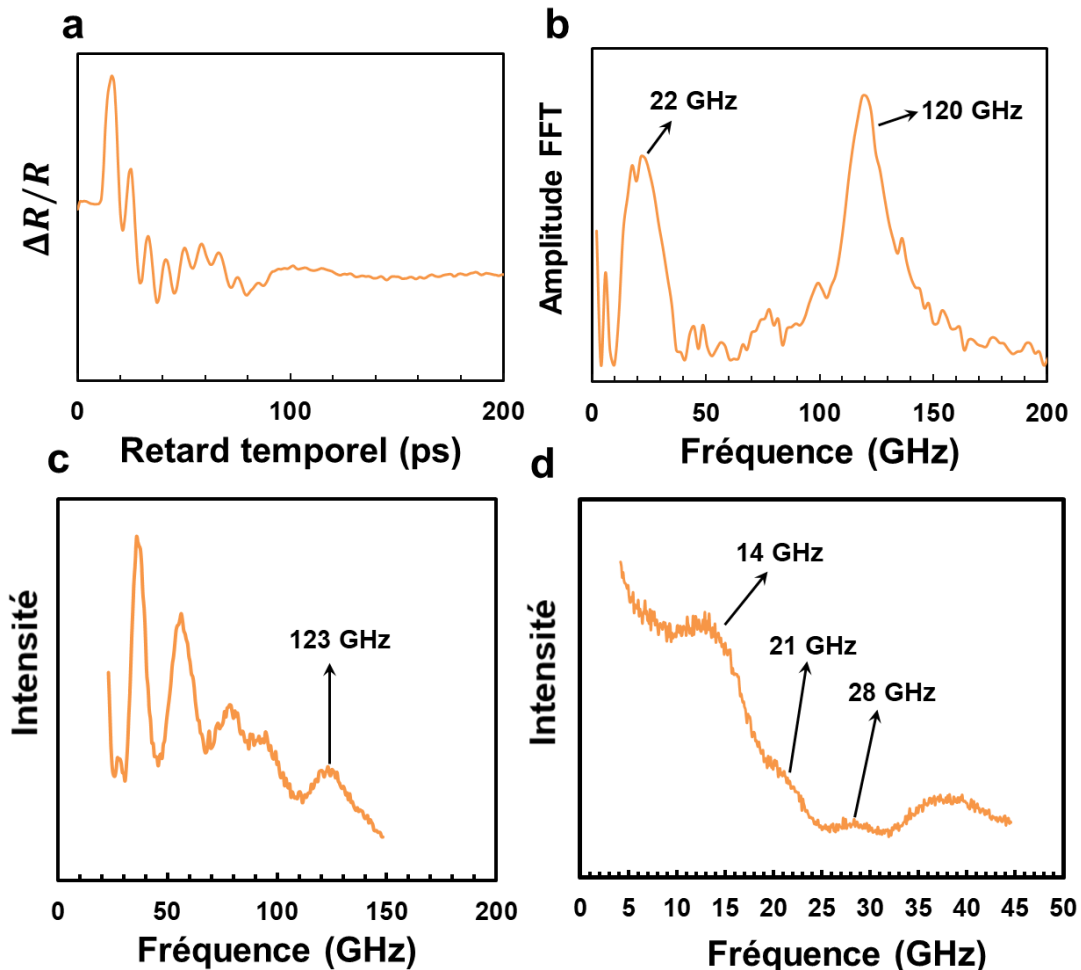


Figure IV-25 (a) Dépendance temporelle du changement de réflectivité mesuré à partir de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4. (b) Transformée de Fourier du signal temporel pour passer dans l'espace des fréquences. (c) et (d) Spectre LFRS Anti-Stokes de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4 permettant de voir, selon le domaine de fréquence sondé, le mode de respiration à 123 GHz ainsi que 2 modes qui n'étaient pas résolus dans le spectre précédent.

Il existe une assez bonne corrélation entre les modes observés par LFRS et ceux observés par spectroscopie pompe-sonde. L'attribution la plus immédiate est sans surprise le mode #d5_SC, dont la fréquence mesurée par LFRS est de 123 GHz et de 120 GHz en pompe-sonde. C'est donc un mode de respiration, analogue au mode de respiration observé sur les AuNRs_PT. Comme le montre la Figure IV-25(b), le signal émanant d'un mode de plus basse fréquence est détecté à 22 GHz. Afin de vérifier si un mode de cette fréquence serait ou non observable par LFRS, un spectre a été enregistré avec des décalages en fréquence compris entre 5 et 45 GHz. Ce spectre LFRS, tracé sur la Figure IV-25(d), on peut deviner l'émergence de trois bandes de très faible amplitude, dont l'une apparaît sous la forme d'un épaulement à 21 GHz. Ce mode à 21 GHz pourrait logiquement correspondre au signal dont la fréquence est estimée à 22 GHz selon la FFT des mesures réalisées par spectroscopie pompe-sonde. Enfin, les modes à 14 et 28 GHz en LFRS n'apparaissent pas en pompe-sonde. Ces résultats suggèrent que si ces modes sont bien des modes extensionnels, ils ne sont actifs que dans certaines conditions particulières d'excitation où le couplage acousto-plasmonique permet d'augmenter de façon significative leur section

efficace de diffusion. La prise en compte du couplage acousto-plasmonique est difficile lorsque l'échantillon est un assemblage de nanoparticules plus ou moins ordonnées obtenu par évaporation d'une goutte de solution colloïdale sur un substrat solide. Les plasmons de surface sont alors couplés entre eux de façon aléatoire en fonction de l'agencement des nanoparticules, leur orientation par rapport à la polarisation de la lumière ainsi que de la densité de la population dont on recueille le signal.

IV.4.3.4. Conclusion partielle sur les propriétés vibrationnelles d'AuNRs mono- ou polycristallins

Pour conclure, nos mesures à partir d'AuNRs mono- ou polycristallins ont permis de clairement mettre en évidence la dépendance de cinq modes de vibration envers le diamètre. Pour les AuNRs_PT, seuls deux échantillons ont été étudiés, mais un mode intense de vitesse $vd \approx 1070 \text{ m/s}$ semble être une signature caractéristique et robuste du mode quadrupolaire des AuNRs_PT. Pour les AuNRs_SC, seuls deux échantillons ont été montrés jusqu'ici. Plus d'échantillons ont été étudiés par la suite, et, pour une gamme de diamètre allant de 20 à 53 nm, les spectres LFRS sont systématiquement dominés par deux modes de vitesse $vd \approx 800 \text{ m/s}$ et $vd \approx 1250 \text{ m/s}$. L'observation de ces deux bandes intenses pour les AuNRs_SC s'explique par le dédoublement de la bande du mode quadrupolaire des AuNRs_PT en deux modes en raison de l'anisotropie élastique du cristal. Un tel phénomène a déjà été démontré dans le cas des nanosphères d'or et constitue ainsi une mise en évidence directe, claire et robuste de la nature mono- ou polycristalline des AuNRs.

En comparaison avec la spectroscopie d'absorption visible-NIR, la LFRS semble ne pas montrer de dépendance envers la forme ou l'AR des AuNRs, mais est extrêmement sensible à la structure cristalline, contrairement à la spectroscopie d'absorption visible-NIR. On peut noter qu'un spectre LFRS donne accès au diamètre et à la structure cristalline d'une population d'AuNRs. Muni du diamètre, un spectre d'absorption visible-NIR devient riche en informations comme montré dans la section IV.3 de ce chapitre. Ces deux techniques très complémentaires permettent donc de caractériser presque entièrement une population d'AuNRs.

Ici s'arrêtent les résultats majeurs obtenus sur propriétés vibrationnelles des AuNRs. Dans les paragraphes suivants, nous essayons (sans succès) :

- De donner du sens aux modes basse fréquence, à savoir #L1_PT, #L2_PT, #L1_SC et #L2_SC
- D'établir une dépendance des spectres LFRS d'AuNRs_SC envers l'AR de l'échantillon considéré.

IV.4.4. Dépendance des propriétés vibrationnelles d'AuNRs monocristallins envers le rapport d'aspect et la longueur

IV.4.4.1. Étude d'AuNRs monocristallins de faible rapport d'aspect par spectroscopie Raman basse fréquence

Quatre échantillons d'AuNRs_SC de différents ARs ont ici été préparés. Il s'est avéré difficile d'obtenir des AuNRs_SC avec différents ARs dont seul le diamètre ou la longueur aurait changé, c'est pourquoi ces AuNRs ont des dimensions si différentes. Par exemple, les échantillons d'AR de 2,9 et 2,3 ont été fabriqués en utilisant une grande quantité d'oléate de sodium dans la solution de croissance, ce qui augmente le diamètre considérablement plus que la longueur et fait diminuer l'AR. Ces échantillons sont présentés sur la Figure IV-26.

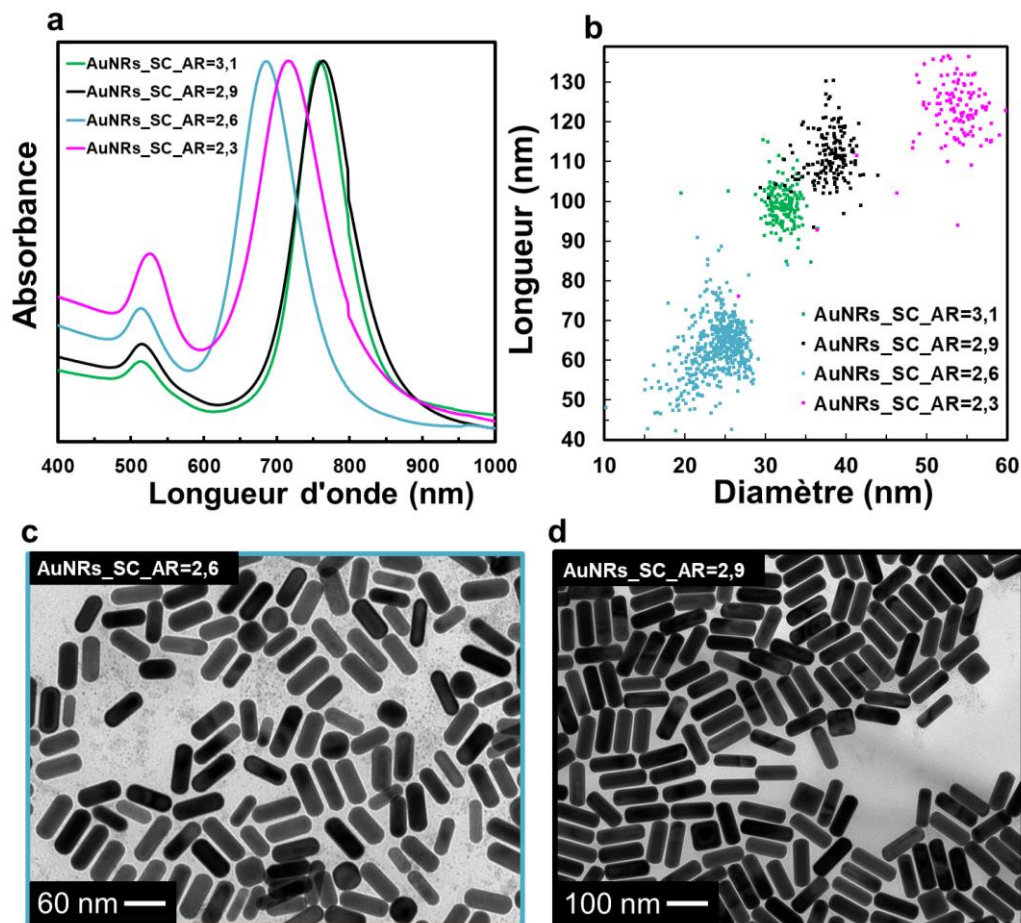


Figure IV-26 (a) Spectres d'absorption des 4 échantillons de faible AR. (b) Distributions de taille correspondant à ces échantillons. (c) et (d) Images TEM des échantillons AuNRs_SC_AR=2,6 et AuNRs_SC_AR=2,9, respectivement.

Une image TEM de l'échantillon AuNRs_SC_AR=2,3 est visible sur la Figure IV-9 et une image TEM de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1 est visible sur la Figure IV-21.

Les dimensions et ARs des AuNRs de ces échantillons sont précisées dans le Tableau IV-9 ci-dessous :

	AR	Diamètre	Longueur
AuNRs_SC_AR=2,3 (% écart-type)	$2,3 \pm 0,2$ (8%)	$53,0 \pm 4,2$ nm (8%)	$123,0 \pm 8,6$ nm (7%)
AuNRs_SC_AR=2,6 (% écart-type)	$2,6 \pm 0,4$ (14%)	$24,0 \pm 3,1$ nm (13%)	$62,0 \pm 7,4$ nm (12%)
AuNRs_SC_AR=2,9 (% écart-type)	$2,9 \pm 0,2$ (7%)	$38,0 \pm 2,3$ nm (6%)	$111,0 \pm 6,7$ nm (6%)
AuNRs_SC_AR=3,1 (% écart-type)	$3,1 \pm 0,3$ (9%)	$32,0 \pm 1,6$ nm (5%)	$99,0 \pm 5,0$ nm (5%)

Tableau IV-9 : Dimensions et AR des AuNRs_SC de quatre échantillons avec de faibles ARs.

Les spectres LFRS de ces échantillons, représentés en fonction de la vitesse vd , sont montrés sur la Figure IV-27 ci-dessous :

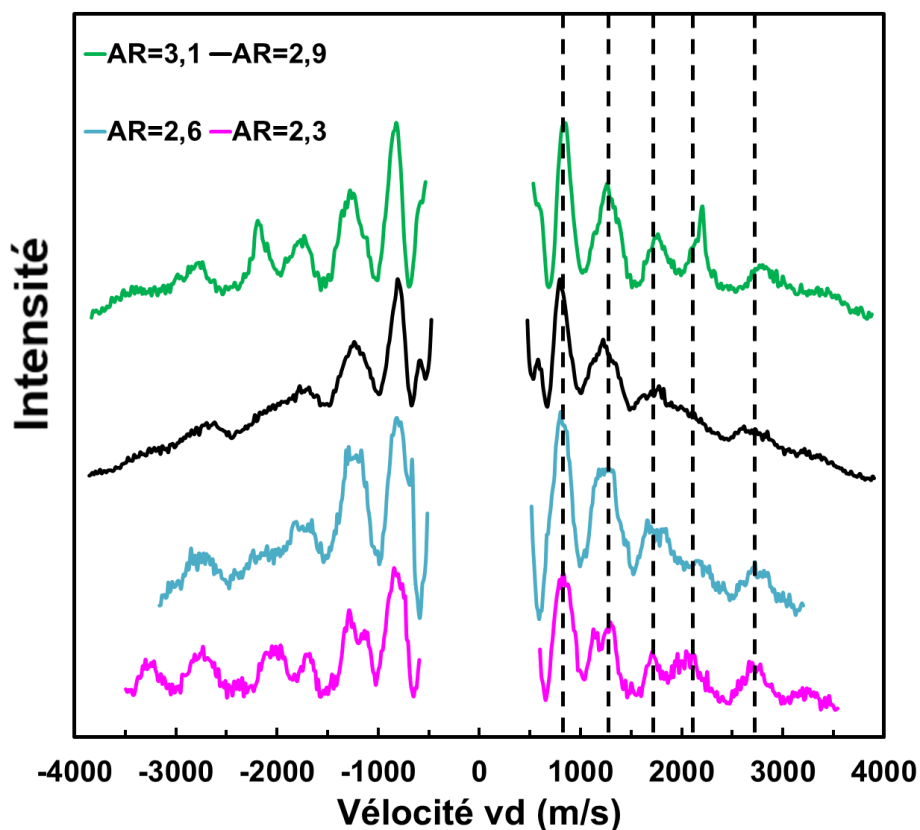


Figure IV-27 Spectres LFRS Stokes/Anti-Stokes des 4 échantillons d'AuNRs_SC de faible AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #d1_SC à #d5_SC.

Comme attendu, on retrouve les modes #d1_SC à #d5_SC. Le mode #d1_SC a bien une vitesse d'environ $vd = 800$ m/s et le mode #d2_SC a une vitesse d'environ $vd = 1250$ m/s pour les 4 échantillons. Les modes #d3_SC à #d5_SC ne montrent pas d'évolution claire en fonction de l'AR. En revanche, le mode #d2_SC, qui semble d'habitude posséder une sous-structure, est séparé en deux

modes pour l'échantillon AuNRs_SC_AR=2,3 de plus faible AR. On rappelle que les AuNRs de cet échantillon ont un diamètre moyen de 53 nm. On pourrait penser donc que cet effet vient de la forme très facettée des AuNRs de cet échantillon (voir Figure IV-19(c)). Toutefois, les calculs ne prévoient pas une telle différence pour une section circulaire comparée à une section octogonale.¹³⁸

Enfin, les spectres LFRS de ces échantillons représentés en fonction de la vitesse vL sont montrés sur la Figure IV-28 ci-dessous :

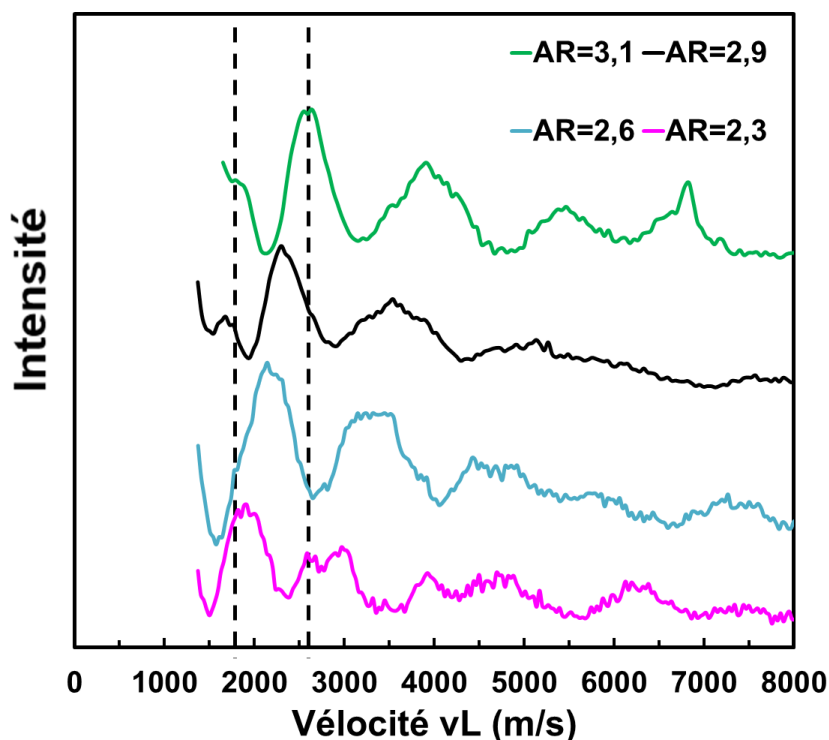


Figure IV-28 Spectres LFRS Stokes des 4 échantillons de faible AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #L1_SC et #L2_SC.

D'après la Figure IV-28, le mode #L2_SC semble être présent sur le spectre de l'échantillon AuNRs_SC_AR=2,3. Cela pourrait expliquer le dédoublement du mode #d2_SC mentionné plus haut. Enfin, le mode #L1_SC apparaît sur les spectres des échantillons AuNRs_SC_AR=2,9 et AuNRs_SC_AR=3,1 aux alentours de $vL = 1800 \text{ m/s}$. Les vitesses observées sont regroupées dans le Tableau IV-10 :

	AuNRs_SC_AR=2,3	AuNRs_SC_AR=2,6	AuNRs_SC_AR=2,9	AuNRs_SC_AR=3,1
#d1_SC	$vd = 832 \text{ m/s}$	$vd = 841 \text{ m/s}$	$vd = 810 \text{ m/s}$	$vd = 827 \text{ m/s}$
#d2_SC	$vd = 1290 \text{ m/s}$	$vd = 1306 \text{ m/s}$	$vd = 1254 \text{ m/s}$	$vd = 1270 \text{ m/s}$
#d3_SC	$vd = 1706 \text{ m/s}$	$vd = 1808 \text{ m/s}$	$vd = 1790 \text{ m/s}$	$vd = 1780 \text{ m/s}$
#d4_SC	$vd = 2090 \text{ m/s}$	$vd = 2198 \text{ m/s}$	$vd = 2142 \text{ m/s}$	$vd = 2175 \text{ m/s}$
#d5_SC	$vd = 2774 \text{ m/s}$	$vd = 2776 \text{ m/s}$	$vd = 2769 \text{ m/s}$	$vd = 2849 \text{ m/s}$
#L1_SC	Non observé	Non observé	$vL = 1750 \text{ m/s}$	$vL = 1833 \text{ m/s}$
#L2_SC	$vL = 2650 \text{ m/s}$	Non observé	$vL = 2657 \text{ m/s}$	Non observé

Tableau IV-10 : Vitesses des modes observés par LFRS sur les échantillons de faible AR.

IV.4.4.2. Étude d'AuNRs monocristallins de fort rapport d'aspect par spectroscopie Raman basse fréquence

Pour finir, quatre échantillons d'AuNRs_SC avec des ARs compris entre 3,6 et 6,8 ont été étudiés par LFRS. Ici encore, changer l'AR s'est avéré complexe : plus l'AR obtenu augmente, moins la qualité de la synthèse est bonne. La méthode utilisée pour obtenir un AR > 4 a été de diminuer le pH de la solution de croissance, technique connue pour augmenter l'AR des AuNRs_SC. Toutefois, plus l'AR obtenu était élevé, plus les synthèses se détérioraient. L'étape de purification par floculation s'est avérée cruciale car la part des AuNRs_SC ne représentait plus que 75% et 40% des formes obtenues respectivement pour les échantillons d'AR=5,5 et d'AR=6,8. Comme on le verra, l'échantillon AuNRs_SC_AR=6,8 est à la limite d'être inexploitable. Ces échantillons sont présentés sur la Figure IV-29.

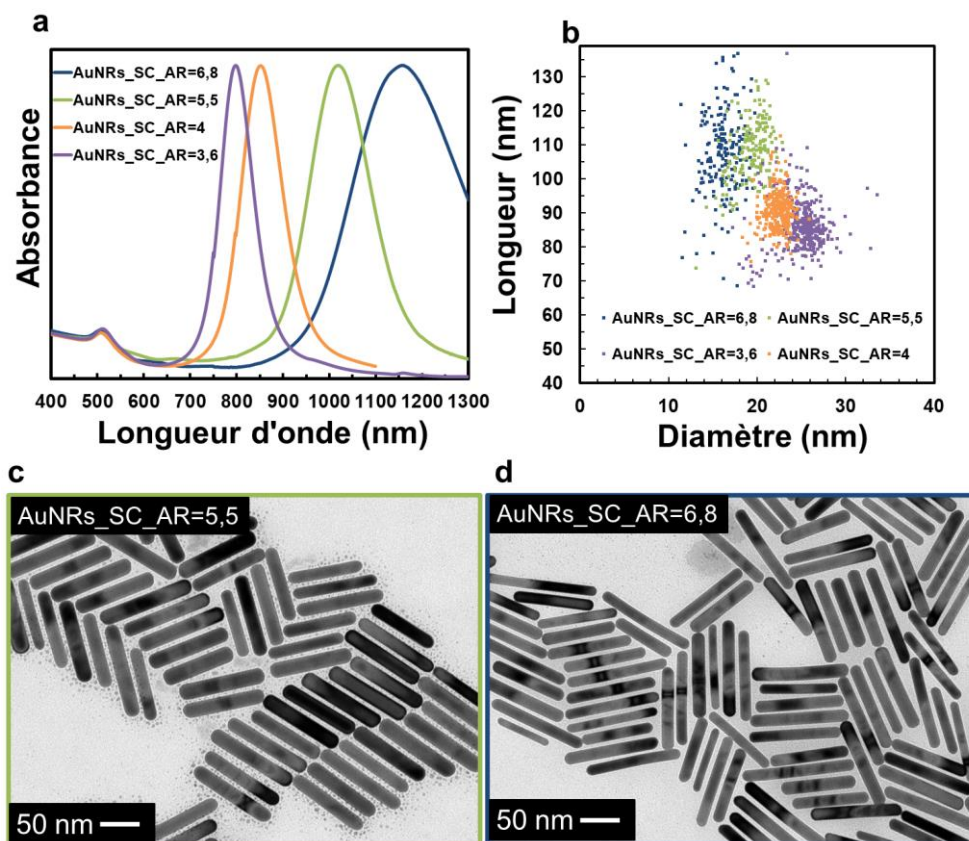


Figure IV-29 (a) Spectres d'absorption et (b) distributions de taille des 4 échantillons d'AuNRs_SC de fort AR. Images TEM d'AuNRs issues des deux échantillons suivants : (c) AuNRs_SC_AR=5,5 et (d) AuNRs_SC_AR=6,8.

Une image TEM de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,6 est visible sur la Figure IV-11 et une image de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4 est visible sur la Figure IV-24.

Les caractéristiques structurales de ces échantillons sont précisées dans le Tableau IV-11 ci-dessous :

	AR	Diamètre	Longueur
AuNRs_SC_AR=3,6 (% écart-type)	$3,6 \pm 0,3$ (7,5%)	$24,8 \pm 1,5$ nm (6%)	$88,5 \pm 4,4$ nm (5%)
AuNRs_SC_AR=4 (% écart-type)	$4,0 \pm 0,3$ (7%)	$22,4 \pm 1,1$ nm (5%)	$90,0 \pm 5,4$ nm (6%)
AuNRs_SC_AR=5,5 (% écart-type)	$5,5 \pm 0,5$ (9%)	$19,6 \pm 1,8$ nm (9%)	$108,0 \pm 8,6$ nm (8%)
AuNRs_SC_AR=6,8 (% écart-type)	$6,8 \pm 1,3$ (19%)	$16,0 \pm 1,9$ nm (12%)	$108,0 \pm 14,0$ nm (13%)

Tableau IV-11 : Dimensions et AR des AuNRs_SC de quatre échantillons avec de forts ARs.

Les spectres LFRS de ces échantillons, représentés en fonction de la vitesse vd , sont montrés sur la Figure IV-30 ci-dessous :

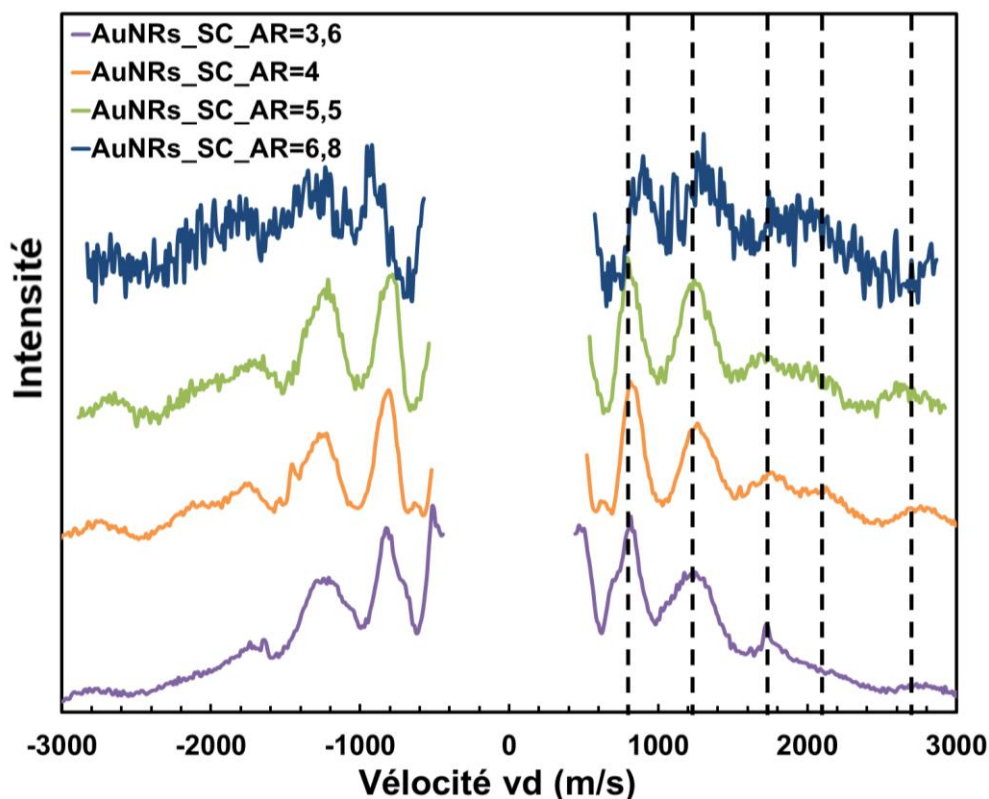


Figure IV-30 Spectres LFRS Stokes/Anti-Stokes des 4 échantillons d'AuNRs_SC de fort AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #d1_SC à #d5_SC.

On retrouve là encore les bandes que nous pouvons attribuer aux modes #d1_SC à #d5_SC. La vitesse associée au mode #d1_SC est d'environ $vd = 800$ m/s et celle du mode #d2_SC est voisine de $vd = 1250$ m/s pour 3 des 4 échantillons. Aucune évolution notable des modes #d3_SC à #d5_SC avec l'AR n'est observée. Il est à noter que le spectre de l'échantillon AuNRs_SC_AR=6,8 est très bruité et montre un mauvais alignement (en fonction de la vitesse) avec les spectres des trois autres échantillons. Comme mentionné plus haut, les synthèses d'AuNRs avec un $AR > 4$ perdent en qualité, et cette

synthèse est effectivement plus polydisperse que les autres (12% d'écart-type relatif sur le diamètre). Cela peut être relié à la fwhm expérimentale de sa bande L-LSPR, qui est d'environ 250 meV, alors que cet échantillon a un $L_{eff}^{-1} = 0,064 \text{ nm}^{-1}$ soit une fwhm « théorique » d'environ 108 meV (cf. IV.3.3 pour plus d'explications). La piètre qualité du spectre LFRS et la valeur élevée de la fwhm de la bande L-LSPR témoignent de la large distribution de taille des AuNRs_SC de l'échantillon AuNRs_SC_AR=6,8. On pourrait même penser que la valeur moyenne du diamètre de cet échantillon est erronée, car la vitesse de son mode #d1_SC est de $vd = 921 \text{ m/s}$, soit une valeur assez éloignée de 800 m/s.

Enfin, les spectres LFRS de ces échantillons, représentés en fonction de la vitesse vL , sont montrés sur la Figure IV-31 ci-dessous :

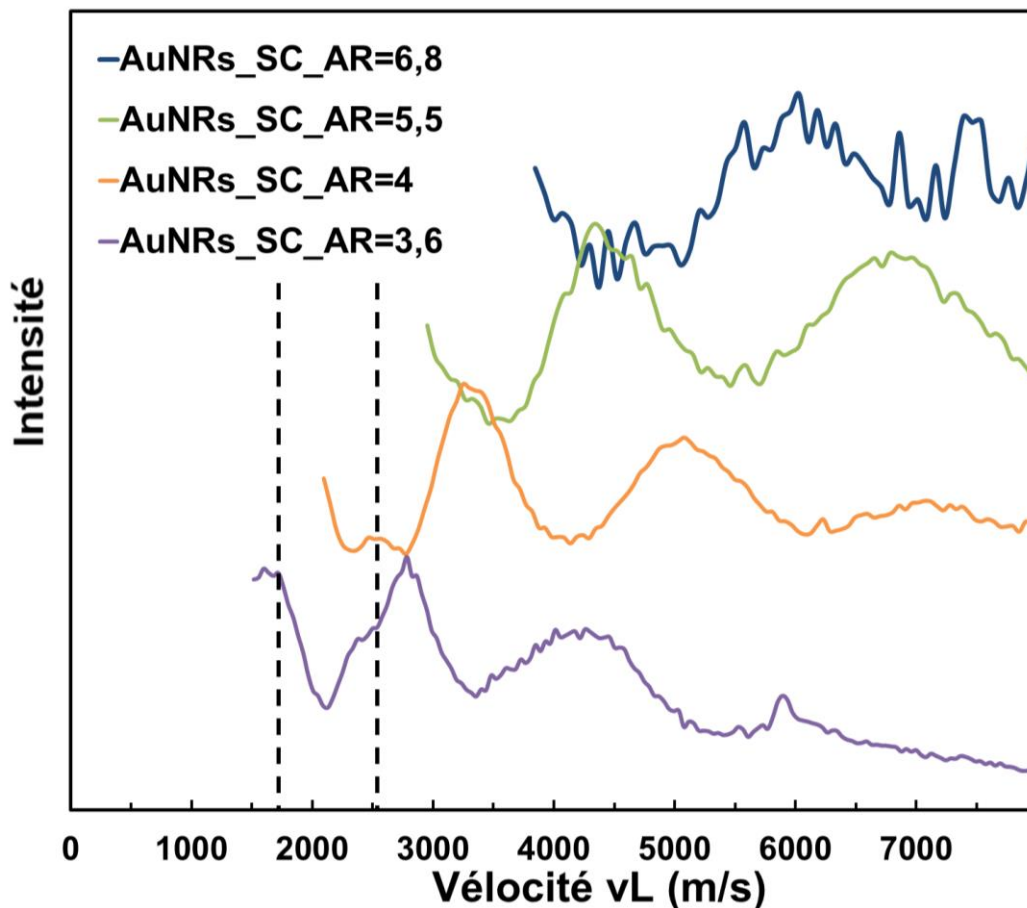


Figure IV-31 Spectres LFRS Anti-Stokes des 4 échantillons d'AuNRs de fort AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #L1_SC et #L2_SC.

Hélas, étant donné la grande différence entre la longueur et le diamètre des AuNRs à AR élevé, l'étude de ces modes de basses fréquences demanderait d'enregistrer des spectres avec des intervalles spectraux libres (FSR) différents pour favoriser l'observation des modes dépendant du diamètre, d'une part, et des modes extensionnels, d'autre part. Les bandes que nous attribuons aux modes extensionnels n'ont pas pu être résolues ici pour AuNR_SC_AR=5,5 et AuNR_SC_AR=6,8.

Les modes observés sur les AuNRs_SC d'AR élevé et leur vitesse sont regroupés dans le Tableau IV-12 ci-dessous :

	AuNRs_SC_AR=3,6	AuNRs_SC_AR=4	AuNRs_SC_AR=5,5	AuNRs_SC_AR=6,8
#d1_SC	$vd = 839 \text{ m/s}$	$vd = 833 \text{ m/s}$	$vd = 775 \text{ m/s}$	$vd = 921 \text{ m/s}$
#d2_SC	$vd = 1259 \text{ m/s}$	$vd = 1276 \text{ m/s}$	$vd = 1260 \text{ m/s}$	$vd = 1303 \text{ m/s}$
#d3_SC	$vd = 1800 \text{ m/s}$	$vd = 1770 \text{ m/s}$	$vd = 1752 \text{ m/s}$	$vd = 1850 \text{ m/s}$
#d4_SC	$vd = 2200 \text{ m/s}$	$vd = 2136 \text{ m/s}$	$vd = 2108 \text{ m/s}$	$vd = 2120 \text{ m/s}$
#d5_SC	$vd = 2790 \text{ m/s}$	$vd = 2760 \text{ m/s}$	$vd = 2670 \text{ m/s}$	Non observé
#L1_SC	$vL = 1680 \text{ m/s}$	Non observé	Non observé	Non observé
#L2_SC	$vL = 2455 \text{ m/s}$	$vL = 2512 \text{ m/s}$	Non observé	Non observé

Tableau IV-12 : Vitesses des modes observés par LFRS sur les échantillons d'AR élevé.

IV.4.5. Conclusions sur les propriétés vibrationnelles d'AuNRs

Pour conclure, les modes les plus intenses visibles par LFRS sur les AuNRs_PT et les AuNRs_SC sont respectivement un mode quadrupolaire, et deux modes issus de la levée de dégénérescence du mode quadrupolaire. Leur vitesse est suffisamment différente pour que leur attribution soit immédiate, ce qui renseigne d'une manière simple et efficace sur la structure cristalline des AuNRs. Ce résultat avait été obtenu sur des ensembles de nanosphères mono ou polycristallines.¹⁰ Toutefois, la taille de ces sphères était peu modulable et l'obtention d'une population de sphères monocristallines était permise par une séparation d'un mélange de sphères mono et polycristallines par ségrégation cristalline.¹⁰ Ici, les AuNRs doivent être séparés de sous-produits indésirables (sphères et cubes), mais au sein d'une population d'AuNRs, la cristallinité est parfaitement définie.

L'influence de l'AR ou de la longueur des AuNRs sur les spectres LFRS est peu claire. Si la position de certaines bandes semble effectivement dépendre de la longueur, ces bandes s'avèrent être de faible amplitude et souvent difficiles à résoudre en raison de leur recouvrement partiel ou total par la raie Rayleigh ou d'autres bandes de modes plus intenses. L'attribution des modes de vibration qui en sont à l'origine correspondait potentiellement à la deuxième ou troisième harmonique du mode extensionnel. Pour être sûr d'une telle attribution, des calculs du couplage acousto-plasmonique pourraient préciser dans quelles conditions de polarisation ou de longueur d'onde d'excitation ces modes seraient susceptibles d'apparaître ou non.

Une gamme de tailles d'AuNRs assez large a été étudiée (diamètres de 20 à 53 nm). Les cinq modes dépendant du diamètre s'alignent lorsque les spectres sont tracés en fonction de la vitesse : nos mesures sont auto-cohérentes. Toutefois, l'accord avec les calculs est mauvais, surtout pour le premier mode qui est le plus intense et pour lequel un écart de 23% par rapport au calcul est relevé.¹³⁸ Cet écart avait déjà été observé sur un jeu de données publiées.¹³⁷

Enfin, comme précisé dans la description des synthèses, obtenir des AuNRs de taille ou d'AR variable n'est pas un problème. La difficulté est d'obtenir des AuNRs avec des tailles ou des ARs différents et qui restent de bonne qualité. Nous n'avons pas trouvé de solution pour obtenir des AuNRs d'AR élevé avec un écart-type relatif sur le diamètre de moins de 10%, ni le moyen d'avoir de belles populations d'AuNRs de faible AR qui ne soient pas réfractaires à la purification par floculation. En fait, les AuNRs de faible AR et de bonne qualité que nous avons étudiés sont ceux de plus grandes dimensions (diamètres de 53 et 39 nm). Ceux-là se sont avérés assez peu polydisperses en terme d'AR, et ont même pu être purifiés par floculation. Initialement recherchés pour leur faible AR, ces échantillons nous ont permis d'observer des AuNRs se tenant debout sur les grilles TEM, et d'élargir la gamme des diamètres étudiés en LFRS.

IV.5. Conclusions du Chapitre IV

Pour conclure, ce chapitre IV fait état de synthèses réussies d'AuNRs mono- et polycristallins, malgré les problèmes de reproductibilité inhérents à la synthèse de NPs. La diversité des tailles et rapports d'aspect obtenus a permis de formaliser, à l'aide de données expérimentales, l'apport de la spectroscopie d'absorption UV-visible à la caractérisation d'une population d'AuNRs_SC. Les synthèses de bonne qualité ont été auto-assemblées en des supra-cristaux tridimensionnels sur des plaques de silicium et données à James Utterback (INSP, Paris) afin d'étudier l'influence de l'AR sur le transfert thermique dans des supra-cristaux d'AuNRs (manuscrit soumis et en cours d'évaluation). Enfin, ce chapitre apporte une étude inédite de l'influence de la cristallinité des AuNRs_SC ou PT sur les spectres LFRS. L'influence de la structure cristalline est claire. Des mesures pompe-sonde contribuent à attribuer les modes observés. Toutefois, sur la base des données acquises dans le cadre de ce travail de thèse, aucune dépendance claire des bandes LFRS envers l'AR ou la longueur des AuNRs n'est observée.

L'influence de la forme (arrondi, section) a été peu abordée lors de ce Chapitre. De plus, toute tentative d'enregistrer un spectre avec une longueur d'onde d'excitation autre que 660 nm s'est soldée par un échec ou un spectre très bruité, probablement en raison de la faiblesse du couplage acousto-plasmonique avec les autres longueurs d'onde accessibles (473 et 532 nm). Un système dérivé des AuNRs_SC devrait, en théorie, avoir une dépendance plus forte envers la longueur d'onde d'excitation : des AuNRs_SC recouverts d'une coquille d'argent (AuNRs@Ag). Dans le Chapitre V, des particules cœur-coquille AuNRs_SC@Ag sont synthétisées. Un effet de forme intervient : plus la coquille d'argent est épaisse, plus le paramètre de forme de la section augmente. L'étude de ces particules cœur-coquille par spectroscopie d'absorption et LFRS est abordée dans le Chapitre V.

Chapitre V

V. Étude de nanobâtonnets d'or monocristallins cœur-coquille or-argent par spectroscopie Raman basse fréquence et spectrophotométrie

V.1. Introduction

Les nanoparticules de type cœur-coquille permettent d'associer les propriétés de deux matériaux sur la même nanoparticule. Par exemple, une thématique en développement au laboratoire MONARIS est l'utilisation de NPs composées d'un cœur plasmonique et d'une coquille de métal catalytique (platine, palladium) pour bénéficier des propriétés plasmoniques et catalytiques en même temps.¹⁴⁰ Une autre application des systèmes cœur-coquille est la détection d'analytes par SERS. Il a été montré que le signal SERS issu de molécules de thiophénol accrochées à des AuNRs_SC recouverts d'argent (AuNRs_SC@Ag) avaient un facteur d'exaltation SERS beaucoup plus élevé que sur des AuNRs_SC.¹⁴¹

A l'instar du Chapitre III, on remarque que plus l'épaisseur de la couche d'argent recouvrant le AuNR de cœur est importante, plus la coquille d'argent formée va tendre vers la forme d'un parallépipède de section transversale carrée. Ce chapitre étudie l'influence de ce phénomène sur les propriétés optiques des AuNRs_SC@Ag. La question du mode de croissance se pose aussi : la croissance de l'argent sur l'or est-elle épitaxiale (avec continuité des plans atomiques) ou isotrope ? En fait, le système AuNRs_SC@Ag est un système idéal d'épitaxie, car les cristaux d'argent et d'or ont tous deux une structure cubique à faces centrées, et leur paramètre de maille ne diffèrent que de 0,2% (408,6 pm et 407,86 pm, respectivement). Ce chapitre s'intéresse aussi aux propriétés vibrationnelles d'AuNRs_SC recouvert d'une coquille d'argent épitaxiale.

V.2. Synthèse d'AuNRs monocristallins recouverts d'argent

La synthèse d'AuNRs_SC@Ag ne pose pas de problème particulier. Les AuNRs_SC de départ sont les AuNRs_SC_AR=4 déjà présentés au Chapitre IV, purifiés et transférés dans le CTAC. Le principe de la croissance d'une coquille d'Ag sur des AuNRs_SC a été effectuée en s'inspirant d'un protocole de la littérature⁹⁷ et le principe est résumé sur la Figure V-1 ci-dessous :

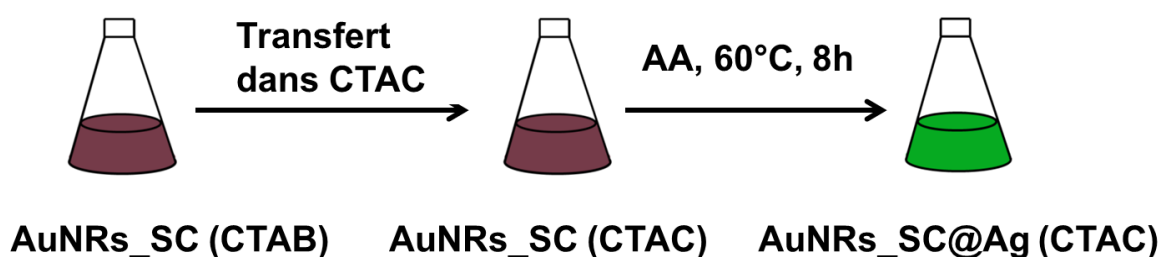


Figure V-1 Schéma de principe de la synthèse d'AuNRs_SC@Ag.

Les seuls points d'attention sont les suivants :

- Tout d'abord, il est crucial de transférer les AuNRs_SC dans le CTAC par plusieurs étapes de centrifugation (généralement 6 étapes, où le surnageant est remplacé par une solution de CTAC à 10 mM). En effet, la surcroissance d'argent sur l'or dépend des ions présents en solution.
- Selon nos observations, plus la réaction est lente, plus le dépôt d'argent sera homogène et propre. Il convient donc d'utiliser une quantité d'1 équivalent d'acide ascorbique (0,5 équivalent est en fait suffisant) pour réduire lentement l'argent, et non 4 équivalents comme recommandé.
- L'obtention d'une coquille d'argent très épaisse demande une grande quantité d'Ag⁺, ce qui peut entraîner des nucléations secondaires et donc la formation de nanosphères d'argent indésirables. Ces nanosphères étant beaucoup plus petites que les AuNRs_SC@Ag, elles peuvent être enlevées en centrifugeant à une vitesse adéquate. La présence de nanosphères d'argent est visible par la couleur jaune du surnageant, et la procédure peut être répétée jusqu'à l'obtention d'un surnageant incolore.

Quatre échantillons ont donc été préparés : les AuNRs_SC_AR=4 déjà présentés au Chapitre IV, utilisés comme germes pour les trois échantillons AuNRs_SC@Ag. Les échantillons AuNRs_SC@Ag sont désignés de façon unique par le volume d'AgNO₃ (10 mM) ajouté pour faire croître la couche d'argent.

Une des caractéristiques notables des AuNRs_SC@Ag est leur **excellent** vieillissement en solution. Comme indiqué au Chapitre IV, les AuNRs_SC évoluent légèrement avec le temps. L'argent étant moins stable que l'or en environnement oxydant, on pourrait penser que les AuNRs_SC@Ag évoluerait de façon non négligeable avec le temps. À notre surprise, les spectres d'absorption de l'échantillon AuNRs_SC@Ag300 μ L sont rigoureusement identiques en les comparant 1 jour et 4 mois après synthèse. Ce sont les AuNRs_SC@Ag possédant la coquille d'argent la plus épaisse comme le montre la Figure V-2 ci-dessous :

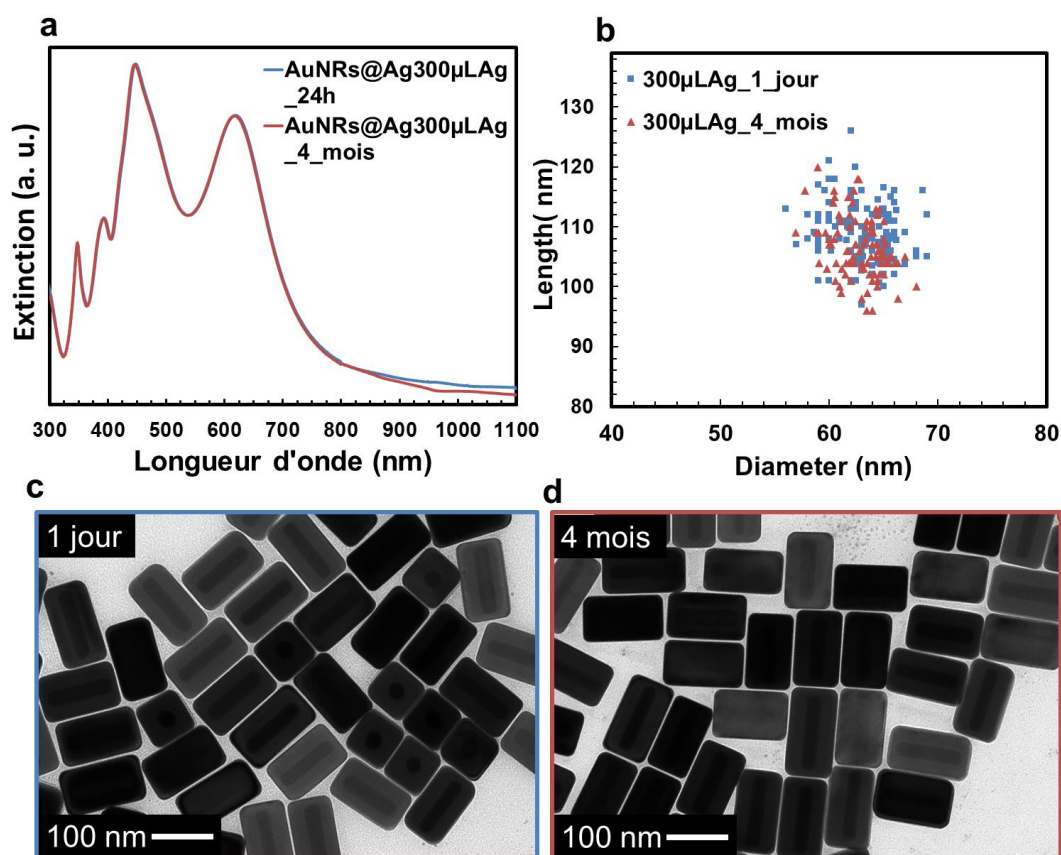


Figure V-2 (a) Spectres d'absorption de l'échantillon AuNRs_SC@Ag300 μ L 1 jour et 4 mois après synthèse. (b) Distribution de taille mesurée par TEM, 1 jour et 4 mois après synthèse. (c) Image TEM 1 jour après synthèse. (d) Image TEM 4 mois après synthèse.

Ces résultats sont en complet désaccord avec une étude selon laquelle des AuNRs_SC@Ag subirait des modifications structurales majeures après seulement 28 jours de stockage.¹⁴² Toutefois, les conditions de stockage des nanoparticules ne sont pas précisées clairement dans cet article. Afin d'éviter tout malentendu, nos AuNRs_SC@Ag sont stockés dans un tube Eppendorf en plastique, à haute concentration en AuNRs_SC@Ag, dans une solution de CTAC (1 mM), à température ambiante, exposé à l'air et à la lumière. On peut noter qu'une telle stabilité colloïdale pour des nanoparticules d'argent a été observée par Maxime Bronchy sur ses AgNCs.¹⁴³

Comme on peut le voir sur la Figure V-2(c) et (d), certains AuNRs_SC@Ag se tiennent "debout" sur la grille TEM et exhibent une section presque carrée. L'article qui suit étudie l'influence de la section

carrée sur les propriétés optiques des AuNRs_SC@Ag, présente des images TEM des échantillons, les super-ellipsoïdes utilisés pour modéliser leurs propriétés optiques par la méthode de l'approximation dipolaire discrète (DDA). De plus, cet article s'intéresse à la modélisation des spectres d'absorption visible-NIR d'AuNRs_SC et d'AuNRs_PT.

V.3. Modélisation des propriétés optiques d'AuNRs recouverts d'argent

Comme on peut le voir sur certaines particules de la Figure V-2 (c) et (d), certains AuNRs_SC_300 μ LAg sont debout sur la grille TEM et exhibent une section qui ressemble à une courbe de Lamé (Cf Chapitre III) avec un paramètre de forme d'environ 6. Les autres AuNRs@Ag n'ont pas été observés debout : on ne sait pas à priori le paramètre de forme de leur section. Dans l'article qui suit nous simulons les spectres d'absorption de 3 échantillons AuNRs_SC@Ag par DDA en les modélisant par des courbes de Lamé et en faisant changer le paramètre de forme de la section transverse, afin de trouver le paramètre de forme qui correspond le mieux aux spectres d'absorption UV-visible expérimentaux.

Référence de l'article : Charles Vernier, Hervé Portalès; Impact of tip curvature and edge rounding on the plasmonic properties of gold nanorods and their silver-coated counterparts. *J. Chem. Phys.* 28 September 2024; 161 (12): 124711. <https://doi.org/10.1063/5.0228434>

Impact of tip curvature and edge rounding on the plasmon modes of Au nanorods and Au@Ag cuboids

Impact of tip curvature and edge rounding on the plasmonic properties of gold nanorods and their silver-coated counterparts

Charles Vernier¹ and Hervé Portales¹

Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 75005 Paris, France

(*Electronic mail: herve.portales@sorbonne-universite.fr)

(Dated: 20 September 2024)

Colloidal solutions of gold nanorods and silver-coated gold nanorods were prepared. The seeded growth synthesis protocols were improved by adding a flocculation purification step. The resulting populations of pure gold nanorods and Au@Ag core-shell cuboids were characterized by very low dispersion in size and shape. UV-vis-near-infrared absorption measurements were performed on several batches of well-calibrated nano-objects, supported by calculations based on the discrete dipole approximation, allowed to highlight the impact of various morphological features on the optical response. In addition to the well-known effect of the nanorod aspect ratio on the shift of the longitudinal surface plasmon resonance mode, special attention was paid to changing either the rounding of the nanorod end-caps or that of the edges of the coating silver shell. Nanorods and cuboids were modeled as superellipsoids. This approach enabled us to model precisely their complex shapes using just a few simple parameters and analyze the evolution of their extinction spectra as a function of the rounding of their tips and edges. Such nano-objects are widely used for various applications in fields such as biomedical, biosensing, or surface-enhanced Raman spectroscopy, thus making it crucial to precisely assess the impact of each morphological feature for optimizing their performance.

I. INTRODUCTION

The preparation and characterization of gold nanorods (AuNRs) have received a great deal of attention in recent decades because of their rich plasmonic properties, which make them ideal candidates for various applications, particularly in the biological and biomedical fields.¹⁻⁴ The optical response of AuNRs involves two localized surface plasmon resonances (LSPRs) associated with the collective oscillation of conduction electrons, either perpendicular or parallel to the AuNR major axis. These two resonance modes are referred to as the transverse and longitudinal LSPR modes, respectively. One outstanding feature of AuNRs is that the wavelength of their longitudinal LSPR mode can be synthetically tuned within the visible and near-infrared (NIR) spectral regions by tailoring their aspect ratio. Actually, it trends out that a linear relationship was found between the wavelength of the longitudinal LSPR mode and the mean aspect ratio of AuNRs.^{1,5,6} It has also been shown that the position of the longitudinal LSPR band can be significantly modified by tuning the curvature of the AuNR tip, even forming anisotropic nanoparticles with a dumbbell-like structure.⁷ Considerable effort has therefore been devoted to optimizing AuNR synthesis methods to make them more scalable and reliable, enabling fairly fine control of nanorod dimensions and morphology while improving characterization methods.^{8,9}

Another possible approach to obtain nanoparticles with a well-defined morphology and optical response is to coat presynthesized AuNRs with another compound. Compared to single-component AuNRs, bimetallic nanorods have even more intriguing physicochemical properties because of the potentially enhanced functionalities offered by the synergistic interactions among different components.^{3,10} For example, coating AuNRs with a silver shell reduces the overall plasmonic linewidth by around 20% by modifying the linear relationship between resonance wavelength and nanorod as-

pect ratio, and reducing the inhomogeneous LSPR broadening of these nanostructures.¹¹ This so-called “plasmonic focusing” effect provides a simple method for producing plasmonic nanostructures with high-quality factors and a tunable LSPR wavelength over a wide spectral range. These optical properties, combined with the presence on the shell surface of corners and edges, make these silver-coated AuNRs ideal candidates for application in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS).¹²⁻¹⁴ Indeed, higher enhancement factors are expected for silver with respect to gold as silver presents stronger plasmon resonances. In addition, the presence of edges and corners on the surface of Au@Ag core-shell nanoparticles, inherent to their cuboidal morphology observed for sufficient silver overgrowth,¹⁵ should also contribute to the enhancement of their SERS activity. A comparison of the SERS efficiencies from self-assembled monolayers of gold-core silver-shell plasmonic nanoparticles with either cuboidal or dumbbell-like shapes revealed that the self-assembled cuboids exhibited a better SERS response.¹⁶ This was attributed to their more uniform packing and efficient generation of electromagnetic hot spots. In addition, it is noteworthy that innovative systems consisting of Raman-active molecules entrapped between a gold core and a silver shell in uniform silver-coated AuNRs have shown a higher SERS response than that of molecules located on the surface of the core-shell nanorods.¹⁷ All these observations make bimetallic cuboids a promising choice for sensing and imaging applica-

tions. Determining the morphological characteristics of AuNRs and their silver-coated counterparts requires direct observation using transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis-NIR absorption spectroscopy.^{9,18} These two techniques are complementary in such characterization, and their mutual use should make it possible to correlate the spectroscopic response with the morphological parameters of nanostructures. Establishing such a correlation also requires parallel numerical simulations aimed at facilitating the attribution of var-

ious optical features to try to understand its evolution as a function of that of particle morphology.¹⁹ For particles with shapes more complex than spherical or spheroid, various numerical methods were used to calculate their optical response, such as the discrete dipole approximation (DDA), the T-matrix method, finite-difference time-domain (FDTD) simulations, as well as boundary or finite element methods.^{20,21} Among these methods, we already proved the DDA method as being successful for simulating the extinction spectra of triangular silver nanoprisms,²² metal nanoparticles with various crystallinity-related morphologies,²³ spherical metal nanoparticles assembled in close-packed planar arrays,²⁴ Au@Ag core-shell nanoparticles,²⁵ and silver rounded nanocubes.²⁶

In addition, the DDA method has already been used to analyze the optical properties of AuNRs, in particular their dependence on size, aspect ratio, and end-cap shape.^{27–29} In this context, AuNRs have previously been modeled by targets with simple shapes, such as cylindrical, rectangular parallelepipedal, or prolate spheroidal, but which differ substantially from commonly observed AuNR shapes. Other DDA targets, such as cylinders with spherical or ellipsoidal caps, turned out to have shapes much closer to those of real AuNRs, while involving many different parameters. Applying such DDA targets to modeling bimetallic nanorods with a core-shell structure is an even more tedious task, with twice as many parameters to use. Therefore, it is interesting to simplify the target modeling a bit, while remaining faithful to the actual shape of the nanorods to be simulated.

In this work, the impact of tip curvature on the optical response of AuNRs is highlighted. The shape of AuNRs is modified so as to adjust only the curvature of their tip, without involving any deeper change in morphology that would give rise to dumbbell-shaped particles, for instance. In parallel with the UV-vis-NIR absorption measurements, numerical calculations based on the DDA method were carried out, assimilating the nanorods to superellipsoids. This approach makes it possible to accurately model the dimensions and rounded shape of the synthesized nanorods using four fitting parameters: length, width, and two other parameters that define the curvature of the transverse cross-section and tips. Through these measurements and simulations, we observe a redshift of the longitudinal LSPR mode band as the aspect ratio of AuNRs increases. This behavior is in accordance with that observed in previous studies based on the DDA method using different modeling targets.^{28,29} Although smaller in scale than the drastic effect of the change in aspect ratio, the position of the LSPR band, nevertheless, remains quite sensitive to the curvature of the nanorod tip. Our DDA calculations show that rounding the tip results in a blueshift of this band by several tens of nanometers. Furthermore, we extend this study to silver-coated AuNRs and show that the use of a superellipsoid-shaped DDA target is also well suited to the simulation of these bimetallic core-shell nano-objects for different silver shell thicknesses and morphologies. The measured absorption spectra were compared with calculated ones, pointing out the increasing contribution of silver to the overall optical response of the core-shell cuboids for increasing silver shell thickness. The influence of the thickness and edge

rounding of the silver shell on the emergence of additional plasmon modes and the resulting change in the profile of the spectrum are discussed.

II. EXPERIMENTAL SECTION

To carry out the syntheses described below, all the chemicals were used as received: Hydrogen tetrachloroaurate trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$), silver nitrate (AgNO_3 , Johnson Matthey, 99%), sodium borohydride (NaBH_4 , Acros Organics, 99%), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$, lot number 102642390), cetyltrimethylammonium chloride 25 wt.-% in water (CTAC, Sigma-Aldrich), benzyldimethylhexadecylammonium chloride (BDAC, Sigma-Aldrich, 97%), sodium oleate (NaOL, TCI, 97%), anhydrous citric acid (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), L-ascorbic acid (Sigma-Aldrich, 99%), and hydrochloric acid (HCl, 37 wt.-% in water, Carlo Erba). Milli-Q water was used in every synthesis and solutions (resistivity of 18.2 M Ω cm at room temperature).

A. Single-crystal AuNRs

The synthetic protocol followed for the seeded growth of colloidal AuNRs was developed by Ye et al.⁸ This protocol, which uses a binary surfactant mixture of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium oleate (NaOL), enabled us to synthesize single-crystal (SC) AuNRs with different aspect ratios but identical tip morphology. The purification of SC AuNR populations was achieved by flocculation, a shape and size selection process based on the surfactant micelle induced depletion interaction between colloidal particles.³⁰ AuNRs with larger interparticle contact area form flocculates and can thus be separated from nanoparticles of unwanted shape and size.

1. Synthesis of SC AuNR seeds

364 mg of CTAB were dissolved in 9.75 ml of water in a 50 ml plastic vial. 250 μl of HAuCl_4 (10 mM) were added and the solution took a yellow/orange color. 600 μl of freshly made NaBH_4 (10 mM) were then added in one stroke under vigorous stirring. The seed solution was vigorously stirred for 2 min then the stirring was stopped and the solution was kept undisturbed for 30 min. At this point, the solution was brown. Seeds solution kept at 28°C would be stable for a couple days before turning pink/red.

2. Synthesis of SC AuNRs

720 mg of CTAB and 89 mg of NaOL were dissolved in 36 ml of water in a 50 ml plastic vial. Dissolution was complete after leaving the closed vial in a water bath at 50°C for a few minutes, followed by gentle manual shaking. The

mixture was then allowed to cool down in a water bath at 30°C. 2.1 ml of freshly made AgNO_3 solution (4 mM) were then added. The solution was kept undisturbed for 15 min. Then, 2 ml of HAuCl_4 (10 mM) were added and the solution was left under medium stirring for 90 min. The solution took a yellow/orange color and turned transparent after around 15 min due to the reduction of Au^{3+} to Au^+ by NaOL. 120 μl of 37% HCl were added under slow speed stirring for 15 min. 100 μl of ascorbic acid (64 mM) were added under strong stirring for 30 s, followed by the addition of 40 μl of seeds under strong stirring for 30 s. The solution was then left undisturbed for 12 h at 30°C. The solution was then centrifuged at 5500 g for 45 min and the supernatant was carefully removed. The precipitate was redispersed in 3 ml of CTAB (2.5 mM) and centrifuged at 5500 g for 20 min. The supernatant was removed and replaced by 1.5 ml of CTAB (1 mM). 5 μl of this concentrated stock solution diluted to 1 ml in CTAB (1 mM) had an absorbance of 0.5 at the maximum of the longitudinal LSPR band. The longitudinal plasmon band was centered at 855 nm with a FWHM of 106 nm or 179 meV, indicating a narrow size dispersion of the AuNR population. A shoulder at 560 nm indicates the presence of by-products, such as nanocubes or nanospheres, most of which were removed by a purification step described below.

3. Purification step of SC AuNRs

600 μl of the concentrated SC AuNR solution were mixed with 300 μl of BDAC (480 mM) in a 2 ml Eppendorf tube and left undisturbed for 1 h in an oven at 35°C. The purple/pink supernatant (containing mostly nanocubes and nanospheres) as well as some AuNRs was transferred to another Eppendorf tube, and the black precipitate (containing mostly AuNRs) was redispersed in 1 ml of CTAB (10 mM). The purified AuNRs were centrifuged at 12500 g for 3 min and redispersed, in 1 ml CTAB (2.5 mM). The purified AuNRs were then centrifuged at 12500 g for 3 min and redispersed in 500 μl CTAB (1 mM). 5 μl of this concentrated purified AuNR solution diluted to 1 ml in CTAB (1 mM) had an absorbance of 0.45 at the maximum of the longitudinal LSPR band. The shoulder at 560 nm on an extinction spectrum of the purified solution almost disappears after purification, indicating an increase of the percentage of AuNRs after purification. We estimate that the morphological yield of AuNRs was improved from around 85%, before purification, to over 97%, after purification. A 50 μl aliquot of this solution was kept separately for TEM and absorption measurements on AuNRs without silver shells. The remaining 450 μl were used to make AuNR@Ag nanoparticles. Since the silver shell growth takes place in a CTAC solution, AuNRs were first transferred from CTAB to CTAC. The purified AuNR solution was therefore centrifuged six times at 12500 g for 3 min and redispersed in 1 ml of CTAC (10 mM) each time, except the last time where it was redispersed in around 500 μl of CTAC (1 mM), so that 5 μl of the purified AuNR solution in CTAC diluted to 1 ml in CTAC (1 mM) had an absorbance of 0.35 at the maximum of the longitudinal LSPR band.

B. Pentatwinned AuNRs

In parallel to SC AuNR samples, pentatwinned (PT) AuNRs were synthesized using another protocol also based on the seeded growth of colloidal AuNRs. The protocol steps are briefly described below.³¹

1. Synthesis of PT AuNR seeds

9.6 mg of citric acid, 660 μl of CTAC (25 wt.% in water), and 250 μl of HAuCl_4 (10 mM) were added to 9 ml of water. 250 μl of freshly made NaBH_4 (25 mM) were added in one stroke under vigorous stirring. The solution turned brown and was vigorously stirred for 2 min at room temperature. The solution was then kept in an 80°C oven for two hours, after which the solution had turned red, indicating that the seeds had grown bigger.

2. Synthesis of PT AuNRs

The growth medium was prepared as follows: 50 μl of HAuCl_4 (50 mM), 17 ml of water, 2.64 ml of CTAC (25 wt.% in water), and 100 μl of CTAB (200 mM) were mixed in a 50 ml plastic vial. 50 μl of ascorbic acid solution (100 mM) were added, and the vial was shaken by hand. 250 μl of aged seeds were then added, and the vial was again shaken by hand. The solution was then kept at room temperature. After 1 h, the solution was centrifuged at 5500 g for 1 h and the supernatant was discarded and replaced by 2 ml of CTAB (2.5 mM). The solution was then centrifuged at 5500 g for 15 min and the supernatant was discarded and replaced by 200 μl of CTAB (1 mM). This protocol yielded PT AuNRs with a LSPR band centered at 750 nm. To obtain AuNRs with a LSPR band centered at 850 nm, the same protocol was followed except that 42 μl of ascorbic acid (100 mM) were added to the growth solution. The PT AuNRs shape yield is estimated to be around 40% in both cases.

3. Purification step of PT AuNRs

PT AuNR batches were also purified by flocculation. 50 μl of AuNR solution were mixed with 70 μl of BDAC (480 mM) in a 2 ml Eppendorf tube. The tubes were then kept at 35°C. After 2 h, the pink supernatant containing nanospheres was removed and replaced by 1 ml of CTAB (10 mM). The solution was centrifuged for 3 min at 12500 g, and the supernatant was removed and replaced by 1 ml of CTAB (2.5 mM). The solution was then centrifuged for 3 min at 12500 g, and the supernatant was removed and replaced by 50 μl of CTAB (1 mM). This concentrated "stock" solution was used for TEM and UV-vis-NIR absorption measurements.

C. Synthesis of AuNR@Ag nanoparticles

Silver-coated AuNRs, hereafter referred to as AuNR@Ag nanoparticles or core-shell NRs, were prepared in two steps according to the protocol published by Tebbe et al.¹⁵ The first step is to synthesize AuNRs to form the core of bimetallic NRs, on which a silver shell is then grown in the second step. Three batches of AuNR@Ag nanoparticles with different amounts of silver were prepared. 50 μ l of purified AuNRs in CTAC (1 mM), obtained as described above, were added to 5 ml of CTAC (10 mM) in a 20 ml scintillation vial. 20, 60, and 300 μ l of AgNO₃ (10 mM) were added and the solutions were slowly stirred in a 60°C oil bath. After 5 min, an equimolar amount (relative to the AgNO₃ quantity) of ascorbic acid was added to each solution. The reactions were left under slow stirring for 8 h at 60°C. The vials were loosely capped and were not protected from light. After 8 h, the solutions were transferred to two 2 ml eppendorf tubes and centrifuged three times at 7700 g for 3 min. The supernatant was each time carefully removed and the precipitate was redispersed, in this order, in 1 ml of CTAC (2.5 mM), 1 ml of CTAC (2.5 mM), and finally 50 μ l of CTAC (1 mM). These concentrated stock solutions were used for further TEM and UV-vis-NIR absorption measurements. For the larger silver shells (grown with 300 μ l of AgNO₃), these centrifugation steps produced a yellow supernatant, indicating the presence of silver nanoparticles as a by-product. The supernatant was always discarded, and the centrifugation steps were performed until the maximum absorbance of the supernatant (non-diluted) was less than 0.05. This enabled us to effectively eliminate these undesired by-products, as suggested by their absence in the TEM images.

D. TEM and HRTEM imaging

To estimate experimentally both the nanoparticle length and width and their tip and edge rounding parameters, imaging of the synthesized nanoparticles was performed by using JEOL 1011 and JEOL 2011 microscopes for conventional TEM and HRTEM, respectively. The samples were prepared by depositing 2 μ l of colloidal solution onto a copper grid covered by an amorphous carbon film. The length and width distributions were determined using the NIH ImageJ software over a batch of hundreds of particles.

E. HAADF-STEM imaging and STEM-XEDS elemental mapping

High-angle annular dark-field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) yields projection images in which the intensity scales with the thickness of the sample as well as the atomic number Z of the chemical elements of which it consists. HAADF-STEM imaging was performed using a JEOL JEM 2100 Plus microscope operating at an acceleration voltage of 200 kV. X-ray energy dispersive spectra (XEDS) were acquired using the X-Max 80 SDD system from Oxford Instruments. STEM-XEDS element map-

ping was performed by coupling a x-ray energy dispersive spectrometer to a STEM unit. The STEM-XEDS maps were acquired using the Au M α and Ag L α lines.

F. Electrodynamics calculations by the DDA method

Calculations of the extinction spectra were carried out by using the DDA method.³² This method aims to solve the problem of scattering and absorption by a finite target interacting with a monochromatic plane wave incident from infinity. It is well suited for calculating the absorption coefficients for a wide variety of target geometries.^{19,23,35} In DDSCAT, the target is represented by an array of polarizable point dipoles located on a cubic lattice with lattice spacing d . In this work, targets were created to model nanorods or nanocuboids by forming arrays of point dipoles inscribed in superellipsoids whose geometry (length, width, and outline rounding) was designed by myself to mimic that of the real nano-objects. Multiple plasmon dephasing processes (radiation damping,^{34,35} surface-electron scattering,³⁵⁻³⁷ and chemical interface damping^{38,39}) affect the LSPR of metal nanoparticles with relative contributions that depend on both nanoparticle size and shape. For metallic nanoparticles with dimensions well below the mean free path of the electrons, additional scattering of electrons at the particle surfaces is generally taken into account by introducing a size-dependent Drude contribution to the bulk dielectric function. It should be noted that under the influence of such an additional contribution to the dielectric function, the extinction spectra of AuNRs calculated by DDA generally show a broadening with no shift in the longitudinal LSPR band.²⁸ For AuNRs larger than 20 nm in width such as those considered in this work, radiation damping is expected to be the dominant effect, while electron-surface scattering should become dominant for those less than 10 nm in width.³⁵ A numerical approach based on the T-matrix model has already successfully attempted to produce accurate calculations of orientation-averaged extinction spectra from AuNR ensembles, taking into account statistical variations in their shape and size.⁴⁰ However, it is also well known that the averaging effect inherent in such ensemble measurements inevitably helps to obscure the intrinsic size effects behind the dielectric function correction mentioned above. For this reason, and because it would be even more difficult to apply the appropriate correction in the case of silver-coated AuNRs, the dielectric functions for gold and silver published by Johnson and Christy⁴¹ were used in all our calculations without any size- or shape-dependent correction term. The lattice spacing d was fixed to 1 nm, and the refractive index of the surrounding medium was set to that of water ($n = 1.33$). The fitting parameters involved in the program to build superellipsoids enabling to model pure AuNRs and AuNR@Ag nanoparticles are quoted, respectively, in Tables S1 and S2 in the supplementary material. Unless otherwise stated, to simulate the random orientation of nanorods and nanocuboids in solution, extinction spectra were calculated by averaging over seven target orientations relative to the polarization of the incident wave.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Single-crystal and pentatwinned AuNRs

To study the impact of AuNR tip curvature on their optical properties, several batches of AuNRs were prepared with low dispersions in both size and shape. Various synthesis protocols and purification stages by depletion interaction forces were implemented, as described in the Experimental section. Following the protocol described above,⁸ SC AuNRs with different aspect ratios but identical tip morphology were synthesized.

Figure 1 represents an example of such samples, while others prepared using the same procedure are shown in Figs. S1-S4 in the supplementary material. Looking at both the representative TEM image and absorption spectrum shown in Fig. 1a,b provides relevant information on the morphology of AuNRs in this first sample. As is typical of AuNRs, the UV-vis-NIR absorption spectrum shows indeed two bands due to LSPR dipolar modes. The band centered around 510nm arises from the transverse LSPR mode, while the band centered here at 855nm is related to the longitudinal LSPR mode. In addition to SC AuNR samples, PT AuNRs were synthesized using another protocol.³¹ TEM images of these AuNRs and their length, width, and aspect ratio distributions are shown in Figs. S5-S6 in the supplementary material. Hereafter, AuNR samples will be named according to the crystallinity (SC for single-crystals and PT for pentatwinned AuNRs) and the wavelength λ_{LSPR} measured at the maximum of the longitudinal LSPR band. The full width at half maximum (FWHM) of the longitudinal LSPR band and its profile provide valuable insights into the AuNR size dispersion. As indicated in Table I, the FWHM of the longitudinal LSPR band was measured for each AuNR sample as being of the order of 200meV, and some even less. These FWHM values are of the same order as those reported on AuNRs reputed to be well calibrated,^{8,42} confirming the narrow size distribution of the AuNRs synthesized in this work. In addition, it should be noted that both the absence of any shoulder on the transverse band observed in Fig. 1b and the high value (≈ 6.8) of the absorbance ratio at the maximum of the longitudinal to transverse bands argue in favor of a low overall amount of impurities in sample SC – 855. This amount should not exceed few percents, in coherence with our observation by TEM of AuNRs from that sample. Numerical analysis of TEM images allows us to accurately assess the NR dimensions. The distributions in AuNR length, width, and aspect ratio determined for sample SC – 855 are plotted in Fig. 1c-e. The corresponding average AuNR dimensions are estimated to be 90.6 ± 5.2 nm in length, 22.4 ± 1.1 nm in width, and 4.1 ± 0.3 in aspect ratio. The average dimensions determined for all samples of SC and PT AuNRs are quoted in Table I.

To take the analysis of nanorod morphology a step further, we need to associate it with a shape that can be easily modeled. Similar to silver nanocubes studied in a previous work,²⁶ AuNRs with such small dimensions can be modeled by superellipsoids whose surface is defined by the following im-

TABLE I. Average length, width, and aspect ratio, as determined from TEM analysis of different samples of SC and PT AuNRs. For each sample, the wavelength λ_{LSPR} and the FWHM of the longitudinal LSPR band are also indicated.

sample name	length (nm)	width (nm)	aspect ratio	λ_{LSPR} (nm)	FWHM (meV)
SC – 667	57.6 ± 7.3	23.8 ± 2.9	2.4 ± 0.3	667 ± 1	264 ± 6
SC – 756	96.6 ± 8.0	31.6 ± 2.2	3.1 ± 0.3	756 ± 1	199 ± 5
SC – 816	99.9 ± 11.3	27.8 ± 1.5	3.6 ± 0.4	816 ± 1	175 ± 4
SC – 855	90.6 ± 5.2	22.4 ± 1.1	4.1 ± 0.3	855 ± 1	179 ± 4
SC – 882	87.0 ± 7.3	20.1 ± 0.8	4.3 ± 0.4	882 ± 1	176 ± 4
PT – 753	68.2 ± 3.5	21.2 ± 0.7	3.2 ± 0.2	753 ± 1	191 ± 5
PT – 857	79.8 ± 7.0	19.1 ± 1.0	4.2 ± 0.5	857 ± 1	231 ± 4

licit equation:

$$\left| \frac{x}{W/2} \right|^r + \left| \frac{y}{W/2} \right|^r + \left| \frac{z}{L/2} \right|^t = 1 \quad (1)$$

where W is the width of the superellipsoid along the x and y axes and L is the length of its major axis oriented along the z axis (see Fig. S7 in the supplementary material). The exponents r and t are positive real numbers whose values control the rounding of the superellipsoid outlines. The superellipsoid outline along the xy plane is primarily fixed by r and can evolve, in theory, from the circular shape to the perfect square by increasing the r -value from $r = 2$ to the limit $r \rightarrow \infty$. On its side, the exponent t essentially governs the curvature of the superellipsoid end-cap and will be referred to as the *tip rounding parameter*, below. It is noticeable that the outlines along the xy , yz or zx planes of a superellipsoid whose surface is defined by Eq. 1 are superellipses related to the same r and t values. Such superellipses are ideal outlines to fit the AuNR cross-sections, as seen in a top view as in TEM images. SC AuNRs were demonstrated to show an octagonal cross-section and high-index {520} lateral facets, whereas their PT counterparts display a pentagonal cross-section with {100} lateral facets. However, the small dimensions of the NRs synthesized in this work make these facets poorly pronounced. In practice, one will therefore assume the transverse AuNR cross-section to be circular, meaning that the r -value used to describe it will be fixed to $r_{\text{Au}} = 2$ throughout this work. Adjusting L , W , and the tip rounding parameter t makes it possible to satisfactorily model the longitudinal AuNR cross-section. This will be very helpful for simulating the extinction spectra of AuNRs from each sample while properly accounting for their actual morphology.

Interestingly, SC and PT AuNRs do not show identical end-cap geometries due to different tip faceting. This is clearly illustrated in Fig. 2a,b where two representative AuNRs from samples SC – 855 and PT – 857 are compared. For these two examples, the more appropriate profile to fit the AuNR cross-section was selected among several superellipses depicted in Fig. 2c for t_{Au} varying from 4 to 16. From a direct comparison of the pictures with the TEM images, it trends out that the profile corresponding to $t_{\text{Au}} = 12$ well reproduces the SC AuNR cross-section, whereas that of the PT AuNR is better fitted with the superellipse related to $t_{\text{Au}} = 6$.

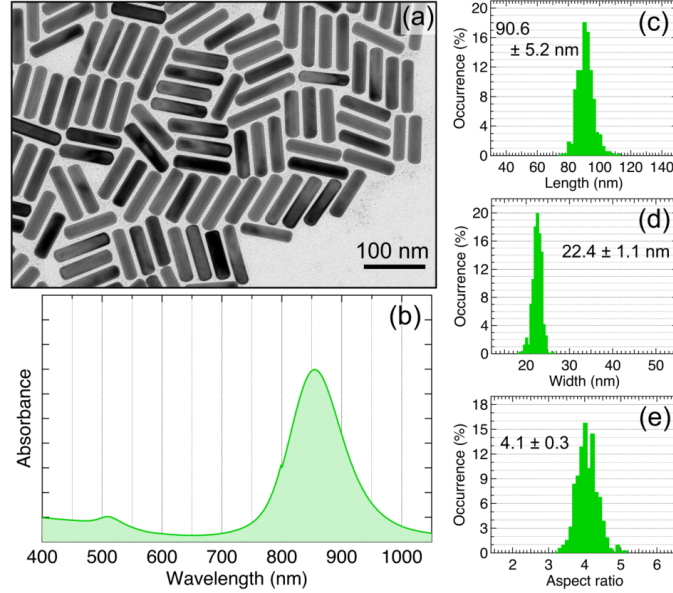


FIG. 1. (a) Representative TEM image and (b) absorption spectrum of SC AuNRs from sample SC – 855. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images using the imageJ software.

Using superellipsoids for modeling the AuNR morphology, DDA simulations were carried out to analyze successively the impact of the parameters L_{Au} , W_{Au} , and t_{Au} on the extinction spectra. Fig. 3a shows extinction spectra calculated when varying the major axis length L_{Au} at fixed W_{Au} and t_{Au} . Whereas the position of the transverse LSPR band is nearly unchanged around 510nm, that of the predominant longitudinal band is significantly shifted toward higher wavelengths for increasing L_{Au} . More precisely, the longitudinal band redshifts from 632 to 1024nm as the superellipsoid aspect ratio increases from around 2 to 5.2. The redshift of the longitudinal band when increasing the AuNR aspect ratio is a well-known result that can be almost similarly obtained by decreasing the superellipsoid width W_{Au} at fixed L_{Au} and t_{Au} , as observed in Fig. 3b. Plotting the wavelength λ_{LSPR} at extinction maximum of the longitudinal band as a function of the superellipsoid aspect ratio (AR) illustrates the existence of a typical plasmon-shape relation (see insets in Fig. 3a,b), expressed as follows:

$$\lambda_{LSPR} = \alpha \times AR + \beta, \quad (2)$$

where α and β are real coefficients issued from the linear fit. At this point, the refractive index of the superellipsoid's host medium ($n = 1.33$) and the end-cap shape ($t_{Au} = 12$) remain unchanged. However, it trends out that the plasmon-shape relationships resulting from the linear fit of these two data sets are not strictly equivalent and depend on how the

AuNR aspect ratio is modified. Indeed, the coefficients derived from the first data set are $\alpha = (115.28 \pm 1.55)$ nm and $\beta = (395.89 \pm 6.01)$ nm, whereas those obtained from the second one are $\alpha = (96.97 \pm 1.36)$ nm and $\beta = (470.79 \pm 6.09)$ nm. These plasmon-shape relationships can be compared with those also established for AuNRs from other experimental and theoretical studies.^{2,5,6,43}

In both Fig. 3a,b, the calculated spectra of Au superellipsoids are plotted along with the spectrum measured from sample SC – 855. Logically, this latter spectrum exhibits a more damped profile than the calculated ones due to the various sources of inhomogeneous broadening inherent to ensemble measurement. Nevertheless, there is very good agreement on the position of the LSPR bands between the spectrum measured from this sample and that calculated for a superellipsoid of length $L_{Au} = 89$ nm and width $W_{Au} = 22$ nm (AR = 4.05). These L_{Au} and W_{Au} values are very close to the mean length and width of AuNRs from sample SC – 855, as determined by analysis of TEM images from that sample. Let us now have a look at the evolution of the measured λ_{LSPR} as a function of the aspect ratio, as estimated from all of the other SC AuNR samples (Fig. S8 in the supplementary material). One found out a similar plasmon-shape relationship as that derived from our DDA calculations [Eq. 2] with the following linear fit coefficients: $\alpha = (110.97 \pm 5.4)$ nm and $\beta = (406.82 \pm 19.3)$ nm. This consistency between the AuNR dimensions provided by TEM analysis and our DDA calcula-

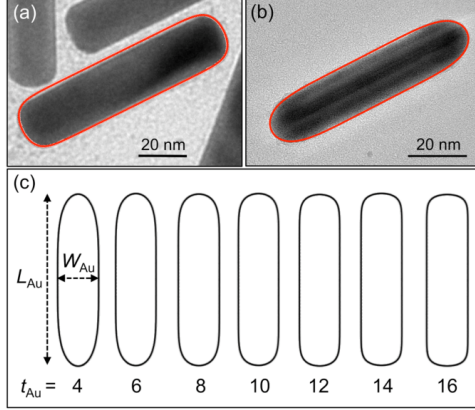


FIG. 2. Modeling the end-cap geometry of AuNRs by superellipse profiles. TEM images of (a) one representative SC AuNR from sample SC – 855. The cross-section of this NR is outlined with a superellipse profile (in red color) corresponding to $t_{Au} = 12$. (b) TEM image of one representative PT AuNR from sample PT – 857. Its cross-section is well fitted using a superellipse profile defined by $t_{Au} = 6$. (c) Superellipse profiles used for modeling the cross-section of nanorods. Each profile is defined by the length L_{Au} of the major axis, its width W_{Au} , and the tip rounding parameter t_{Au} related to the end-cap curvature. The profiles depicted correspond to t_{Au} ranging from 4 to 16.

tions supports the modeling of these nano-objects by superellipsoids within the DDA method. It also validates our strategy of using this approach to examine the impact of the tip morphology of AuNRs on their optical response.

Figure 4 shows the evolution of the superellipsoid's extinction spectrum when the tip rounding parameter t_{Au} is varied while keeping its length and width constant ($L_{Au} = 89$ nm and $W_{Au} = 22$ nm). By changing the morphology of the target from a cylinder with rounded edges ($t_{Au} = 16$) to a cigar-shaped superellipsoid ($t_{Au} = 4$), the longitudinal LSPR band is clearly blueshifted. As shown in the inset, this blueshift corresponds to the decrease in λ_{LSPR} from 868 to 822 nm. The shift in the longitudinal band is all the more pronounced at lower values of the tip rounding parameter, i.e., when the evolution of the superellipsoid's morphology is most significant. Here again, a comparison of the calculated spectra with that measured from the sample SC – 855 confirms our TEM observations in that the best agreement is obtained for t_{Au} between 10 and 12 [Fig. 2a].

On this basis, it is interesting to compare the wavelengths λ_{LSPR} measured from SC and PT AuNRs with nearly identical aspect ratios but different tip curvatures (see Table I and Fig. 2). The average AuNR aspect ratio estimated from sample SC – 855 is very slightly lower than that of AuNRs from sample PT – 857. The same applies to AuNRs from samples SC – 756 and PT – 753. Taking into account only the dependence of λ_{LSPR} on the aspect ratio, as described by Eq. 2, a

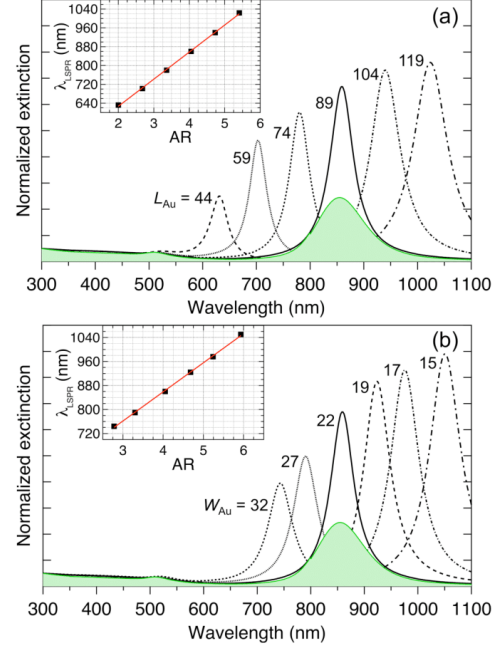


FIG. 3. Extinction spectra of Au superellipsoids calculated using the DDA method. (a) DDA spectra of AuNRs simulated as superellipsoids of different major axis lengths ($44 \leq L_{Au} \leq 119$ nm), at fixed width ($W_{Au} = 22$ nm). (b) DDA spectra of AuNRs simulated as superellipsoids of different widths ($15 \leq W_{Au} \leq 32$ nm), at fixed length ($L_{Au} = 89$ nm). In both panels, the DDA spectra are plotted along with that measured from sample SC – 855 (green shaded spectrum). The insets in (a) and (b) show the evolution of the wavelength at extinction maximum λ_{LSPR} as a function of aspect ratio (AR). The red line is the linear fit of the data. For all calculations, the tip rounding parameter was fixed to $t_{Au} = 12$ and spectra were normalized with respect to the extinction at 300 nm.

redshift of the longitudinal band of around 10 nm would be expected from SC to PT AuNRs, in both examples. However, the increase in λ_{LSPR} reaches only 2 nm from sample SC – 855 to PT – 857, whereas a slight blueshift of the longitudinal LSPR band is even observed for PT – 753 compared to SC – 756. Such a trend is likely to originate from the variation of the AuNR tip curvature. As a matter of fact, the slight increase in the aspect ratio, on the one hand, and the more rounded tip in PT AuNRs, on the other hand, have antagonistic effects on the position of the LSPR band whose potential shift is therefore difficult to predict in that case. It is, nevertheless, striking to note that a seemingly small change in morphology can lead to perceptible shifts in the longitudinal band, even for ensemble measurements, such as those we are dealing with in this study. Furthermore, the reliability of the

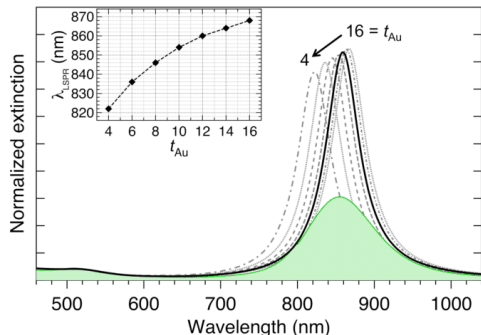


FIG. 4. DDA spectra of Au superellipsoids of various end-cap geometries associated with a tip rounding parameter t_{Au} ranging from 4 to 16, at fixed length ($L_{Au} = 89$ nm) and width ($W_{Au} = 22$ nm). These calculated spectra are plotted along with that measured from sample SC – 855 (green shaded spectrum). The black continuous line corresponds to the spectrum calculated for $t_{Au} = 12$. All spectra were normalized with respect to the extinction at 300 nm. The inset shows the evolution of the wavelength at extinction maximum λ_{LSPR} as a function of t_{Au} .

DDA method applied to superellipsoid-shaped targets to simulate the extinction spectra of AuNRs shows the relevance of using this approach to analyze the spectra measured from such nano-objects. Exploiting the same approach, this study is extended below to the case a bit more complex of bimetallic (Au core)–(Ag shell) nanoparticles.

B. Silver-coated AuNRs

Low AuNR size and shape distributions are required to promote the synthesis of well-calibrated AuNR@Ag nanoparticles. The single-component AuNR samples presented in Subsection III A offered several possible choices meeting these criteria (see Table I). Among them, AuNRs from sample SC – 855 were chosen to serve as core materials for the synthesis of all the AuNR@Ag nanoparticles we will be studying next. As mentioned earlier, three batches of AuNR@Ag nanoparticles were prepared by adjusting the amount of silver nitrate, thereby modifying both the thickness and morphology of the silver shell. From previous studies, it is already known that silver growth is anisotropic. As shown in the TEM image of AuNR@Ag nanoparticles presented in Fig. 5, the silver shell thickness is not the same in the transverse and longitudinal directions.^{10,15} In addition, from that sample, the silver shell clearly exhibits rectangular outlines with rounded corners. It is worth noting that such a rectangular outline agrees with the final cuboidal morphology that is expected for the AuNR@Ag nanoparticles synthesized here. Indeed, with regard to the silver shell growth mechanism in aqueous solution, it has been shown that adsorption of chloride counterions on the presynthesized AuNRs helps to stabilize {100} facets by

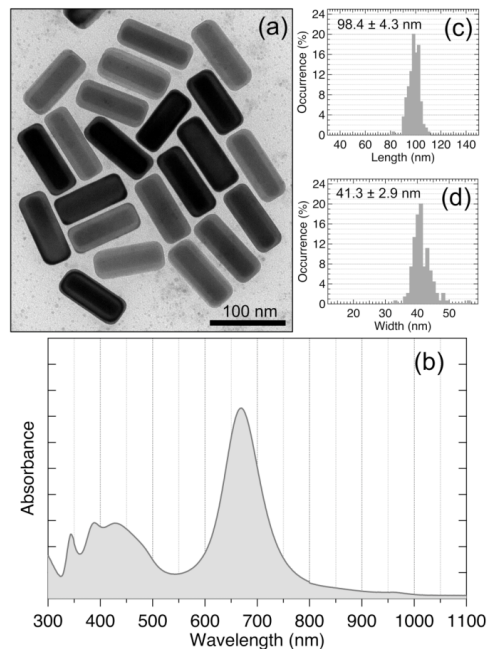


FIG. 5. (a) Representative TEM image and (b) absorption spectrum of core-shell NRs from sample AuNR@Ag(670). (c) Length and (d) width distributions, as determined from TEM images of those core-shell NRs.

significantly reducing their surface free energy compared to other crystallographic facets. For a high enough $[Ag^+]/[Au^0]$ molar ratio, the silver shell growth is thus likely to lead to the formation of well-defined AuNR@Ag cuboids enclosed by six {100} facets.⁴⁴ Three batches of AuNR@Ag nanoparticles were prepared using different amounts of $AgNO_3$ to grow silver shells of different thicknesses and morphologies from batch to batch.

Figures 5, S9, and S10 in the supplementary material each shows a representative TEM image, the length, and width distributions from these three AuNR@Ag nanoparticle batches and their absorbance spectra. Thanks to a slight variation in contrast between the two metals, it is easy to see from the TEM images that there is a clear difference in silver shell thickness from one sample to the next. As expected, it is also clear that the morphology of the silver shell evolves with its thickness. For the sample with the lowest Ag^+ concentration, the overall shape of AuNR@Ag nanoparticles remains roughly conformal to that of the core AuNRs (Fig. S9a). In contrast, the silver shell adopts a cuboidal morphology for the other two samples, with the edge sharpness increasing with Ag^+ concentrations [see Fig. 5a and Fig. S10a in the supplementary material], which is perfectly in line with work already

Impact of tip curvature and edge rounding on the plasmon modes of Au nanorods and Au@Ag cuboids

9

 TABLE II. Average length, width, and aspect ratio, as determined from TEM analysis of different AuNR@Ag nanoparticle samples. For each sample, the wavelength λ_{LSPR} of the longitudinal LSPR is indicated.

sample name	length (nm)	width (nm)	aspect ratio	λ_{LSPR} (nm)
<i>AuNR@Ag(767)</i>	93.5 ± 5.6	28.5 ± 2.2	3.3 ± 0.3	767 ± 1
<i>AuNR@Ag(670)</i>	98.4 ± 4.3	41.3 ± 2.9	2.4 ± 0.2	670 ± 1
<i>AuNR@Ag(619)</i>	108.8 ± 4.8	63.3 ± 2.6	1.7 ± 0.1	619 ± 1

published elsewhere.¹⁵ The TEM image of the largest cuboids in Fig. S10a shows that several AuNR@Ag nanoparticles can easily stand up on the large square {100} facets at their ends. This allows us to observe these cuboids from two distinct directions, perpendicular and parallel to their long axis, and thus verify that the core AuNRs are indeed at the center. Mass-thickness contrast images recorded using HAADF-STEM and STEM-XEDS elemental maps show clearly the positioning of the core AuNR in the center of the silver shell, as illustrated for the largest cuboids in the supplementary material (see Fig. S11).

The simultaneous evolution of the morphology and composition of AuNR@Ag nanoparticles, resulting from variations in the [Ag]/[Au] molar ratio, is accompanied by significant changes in their absorbance spectrum. The first change to note is the blueshift of the longitudinal LSPR band. Whereas this band was centered at 855 nm with single-component AuNRs from sample *SC* – 855, it shifts successively to 767, 670, and then 619 nm for AuNR@Ag nanoparticles coated with an increasingly thick silver shell. As with AuNRs, this remarkable feature will be used below to name the various AuNR@Ag nanoparticle samples whose corresponding dimensions are quoted in Table II. This blueshift of the longitudinal band originates from the combined effects of the reduced aspect ratio and the increased contribution of silver to the optical response of the nanoparticles.^{13,15,45} In other words, the more advanced the overgrowth process, i.e., the thicker the silver shell, the more the LSPR modes of the silver cuboid dominate over those of the AuNR. Except for the blueshift of the longitudinal band, the profile of the absorbance spectrum recorded from sample *AuNR@Ag(767)*, which is plotted in Fig. S9b, is quite similar to that of sample *SC* – 855. Both spectra remain dominated by the bands corresponding to the longitudinal and transverse dipolar LSPR modes. Note that the transverse LSPR band also undergoes a blueshift, but to a much lesser extent than its longitudinal counterpart, with its maximum shifting from 509 to 498 nm. As the amount of Ag precursor is increased and the silver coating thickens, the transversal band appears to further blueshift, while also intensifying. In sample *AuNR@Ag(619)*, this band is centered at 448 nm and is more intense than that of the longitudinal LSPR mode. In addition, new LSPR bands emerge below 500 nm, their number, positions, and profiles depending on the core-shell cuboid morphology [Figs. 5b and S10b]. Here again, the ability to observe and resolve these LSPR modes through ensemble measurements is a reliable indica-

tion of the low size and shape distributions that characterize the core-shell NR samples. The additional modes observed at shorter wavelengths than the longitudinal and transverse dipolar modes are likely to be octupolar ones.⁴⁵ The corresponding band maxima are positioned at 344 and 390 nm for sample *AuNR@Ag(670)* and at 348 and 393 nm for sample *AuNR@Ag(619)*. These two bands therefore show a barely perceptible redshift as the silver shell thickens and its outer shape become cuboidal.

Independently controlling the shell's dimensions (length and width) and its morphology, through the rounding of its edges, is a very complicated task with core-shell cuboids. In this respect, numerical simulation using the DDA method provides an easy and effective way for overcoming this limitation. As we first illustrated by studying single-component AuNRs with different end shapes, it is worth investigating how of morphological features such as rounded shell edges can influence the optical response of core-shell cuboids. This is all the more relevant as TEM allows us to assess this shape parameter, but only on the scale of a few nanoparticles considered to be representative of the batch from which they come from. One of the advantages of simulating AuNRs with a superellipsoid target is that this approach can also be applied to core-shell cuboids. Here again, the first step is to design a target based on an array of point dipoles whose outer boundaries follow the shape of the silver shell as closely as possible. Depending on their location within the lattice, the dipoles are assigned the polarizability of either silver or gold. The dielectric function of gold was therefore attributed to all point dipoles located in the volume of the superellipsoid that best represented AuNRs from sample *SC* – 855. For all the subsequent core-shell cuboid target, the fitting parameters defining the core AuNR were systematically set to the following values: $L_{\text{Au}} = 89$ nm, $W_{\text{Au}} = 22$ nm, $r_{\text{Au}} = 2$ and $t_{\text{Au}} = 12$. TEM images are used to make an initial estimate of the tip and rounding parameters of the silver shell, which will be noted as t_{Ag} and r_{Ag} , respectively. As an example, Fig. S12 compares the typical profile of core-shell cuboids from sample *AuNR@Ag(670)*, as imaged by TEM, to those of different superellipsoids, providing $t_{\text{Ag}} = 10$ and $r_{\text{Ag}} = 4$ as optimum parameters to simulate cuboids from that sample. For each sample, the fitting parameters L_{Ag} and W_{Ag} used to scale the modeled silver shell were roughly set to the measured dimensions. All the fitting parameters used for calculating the extinction spectra of AuNR@Ag superellipsoids are quoted in Table S2 in the supplementary material. Some of the DDA targets designed to model each of the three AuNR@Ag nanoparticle types are shown schematically in Figs. S13-S15.

Unlike the AuNRs, whose edge-rounding parameter was fixed at $r_{\text{Au}} = 2$ and only the end-rounding parameter t_{Au} was variable, the silver shell profile of AuNR@Ag nanoparticles changes from sample to sample, in both transverse and longitudinal cross-sections. This profile is defined by the rounding parameters r_{Ag} and t_{Ag} , the values of which will be refined by DDA simulations. To this end, the extinction spectra of AuNR@Ag superellipsoids were calculated by giving these two parameters realistic values, i.e., close to those obtained from TEM images with each batch of nanoparticles.

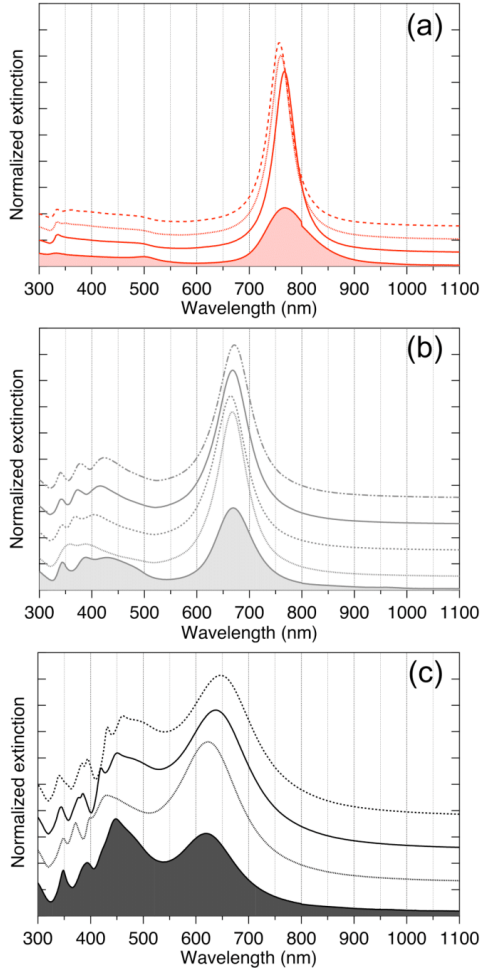


FIG. 6. Dependence of the extinction spectra of AuNR@Ag superellipsoids on the silver shell morphology, as modeled by varying the edge rounding parameter r_{Ag} while fixing the tip rounding parameter to $t_{Ag} = 10$. (a) Comparison of the spectrum measured from sample AuNR@Ag(767) (red shaded curve) with those calculated by using $L_{Ag} = 93$ nm, $W_{Ag} = 28$ nm, and $r_{Ag} = 2, 2.5,$ and 3 , from bottom to top. (b) Comparison of the spectrum measured from sample AuNR@Ag(670) (gray shaded curve) with those calculated by using $L_{Ag} = 98$ nm, $W_{Ag} = 41$ nm, and $r_{Ag} = 2, 3, 4,$ and 5 , from bottom to top. (c) Comparison of the spectrum measured from sample AuNR@Ag(619) (black shaded curve) with those calculated by using $L_{Ag} = 107$ nm, $W_{Ag} = 63$ nm, and $r_{Ag} = 3, 6,$ and 9 , from bottom to top. All spectra were normalized with respect to the extinction at 300 nm and vertically shifted for clarity.

Figure S16, in the supplementary material, illustrates for each sample the weak dependence of the extinction spectrum on the parameter t_{Ag} . By using plausible parameters for carrying out the calculations, it appears that the DDA spectra are in good agreement with those measured from each batch of core-shell NRs. Increasing t_{Ag} from 8 to 12 leads only to a very slight redshift of the longitudinal LSPR mode band and has virtually no impact on the profile of the multiple LSPR bands. Even though the redshift is small in all cases, it is, nonetheless, noticeable that as the silver shell becomes thinner, the redshift increases. This can easily be understood in the sense that the thinner the silver shell at the ends of the superellipsoid, the more sensitive to any change in the shell thickness the core AuNR longitudinal LSPR mode should be. To a certain extent, we conclude that the choice of the tip rounding parameter is not so critical for cuboids as it was for AuNRs, and for the sake of simplification, we have chosen to keep $t_{Ag} = 10$ to study the dependence of the extinction spectra on the edge rounding parameter r_{Ag} . This is illustrated in Fig. 6 where we compare spectra measured from each sample with those calculated for several values of r_{Ag} . By varying r_{Ag} around a representative value, as derived from the TEM images, it emerges that the superellipsoids with the thickest silver shells are more sensitive to variations in the edge rounding. Indeed, when r_{Ag} increases slightly, the amount of silver covering the core AuNR also increases and, for the superellipsoid with the thinnest silver shell, only a slight blueshift of the longitudinal band is observed in Fig. 6a. Conversely, for superellipsoids with thicker silver shells, the variation in r_{Ag} is manifested by a change in allure as well as a shift of certain bands of the octupolar LSPR modes [Fig. 6b,c].

The impact of edge rounding is much more pronounced when a very large variation is applied to the r_{Ag} parameter. To illustrate this, the extinction spectrum calculated for a superellipsoid whose shell has extremely sharp edges is plotted in Fig. S17 in the supplementary material. For such sharp edges, we observe an increase in the number of LSPR bands below 500 nm, most of which have an apparent substructure. The analysis of all the bands observed is very complex, and the complete attribution of these different bands would require an entire study, which is beyond the scope of this work. Nevertheless, it is possible to take our analysis a step further by calculating the extinction spectra of a superellipsoid whose major axis is either parallel or perpendicular to the polarization of the incident wave. The spectra calculated in these two configurations for the superellipsoid with the thickest silver shell are shown in Fig. S18. From these spectra, it is easy to identify the transverse and longitudinal components of the observed LSPR modes and to gain a better understanding of the appearance of certain bands whose substructure can thus be decomposed. This is particularly true for the band attributed to the transverse dipolar LSPR mode on the spectrum of the AuNR@Ag(619) sample [see either Fig. 6c or Fig. S10 in the supplementary material], which turns out to be the envelope of both transverse and longitudinal modes. Taking the rounding of cuboid edges into account as carefully as possible can therefore be of real benefit when reading and interpreting their extinction spectra. Conversely, provided that a population of

NRs or cuboids have sufficiently low dispersions of size and shape, their extinction spectra are likely to provide quantitative information on morphological features, such as the rounding of their tips or edges.

IV. CONCLUSIONS

AuNRs and Au@Ag core-shell cuboids of various sizes and morphological characteristics were prepared using seeded growth synthesis protocols. These synthesis processes yielded several populations of nano-objects with small size and shape distributions. Absorption spectroscopy measurements carried out on these populations of well-calibrated nano-objects enabled us to observe changes in their optical response resulting from subtle variations in morphology. The profile of the spectra changes mainly in the most intense band corresponding to the longitudinal LSPR mode. Experimentally, it is clear that this LSPR band redshifts significantly as the aspect ratio of the nanorods increases. However, by comparing the spectra of SC AuNRs with those recorded from polycrystalline ones, with more rounded cap-ends, we note that such a slight change in shape is not trivial since it contributes to modifying the relationship between the position of the longitudinal LSPR band and the AuNR aspect ratio. Furthermore, in the case of Au@Ag core-shell cuboids, the growth of the silver shell covering the core AuNR was accompanied by a very significant change in its shape, becoming cubic with increasingly sharp edges. This change in morphology led to the emergence of additional plasmon modes, octupolar in nature and attributable both to the evolution of the shell morphology and to the increasing contribution of silver to the overall optical response of the cuboid. Numerical simulations based on the DDA method, assimilating AuNRs or core-shell Au@Ag cuboids to superellipsoids, were carried out to support the interpretation of the measured spectra. Although based on the extinction of a single particle, the profile of the calculated spectra shows good agreement with that of our ensemble measurements, validating the approach adopted for these calculations. As with the AuNRs, the DDA calculations show just how important it is to take proper account of the rounding of the silver shell edges when modeling the cuboid shape. Modeling a cuboid with excessively rounded or sharp edges leads to the disappearance or, on the contrary, the emergence of LSPR bands in the extinction spectrum and would not allow experimental data to be adequately reproduced. Conversely, provided that the average dimensions of a population of well-calibrated nanorods are known, a fairly accurate assessment of the average shape of their end-caps is possible by analyzing their optical response. This further extends the already recognized ability of absorption spectroscopy to characterize a population of nanorods as a complement to TEM analysis and can therefore be useful for all applications where the precise morphology of these nano-objects matters.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See the supplementary material for characterization data (absorbance spectra, TEM images, and length, width, and aspect ratio distributions) collected for various batches of colloidal AuNRs and AuNR@Ag nanoparticles (supplemental figures) and fitting parameters used to carry out the DDA calculations, schematics of DDA targets, and some additional extinction spectra calculated by the DDA method (supplemental tables).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. N. Goubet from Sorbonne Université (MONARIS, UMR 8233 CNRS-SU) for imaging AuNRs and Au@Ag core-shell cuboids by HRTEM and performing HAADF-STEM EDX measurements. The authors also thank Dr. B. Madebène, from the same laboratory, for his advice on running the DDSCAT program using the computing resources of the Jarvis platform (IP₂CT, FR2622).

AUTHOR DECLARATIONS

Conflict of interest

The authors have no conflicts to disclose.

Author contributions

Charles Vernier: Conceptualization (equal); Investigation (lead); Formal analysis (equal); Writing - original draft (supporting); Writing - review and editing (supporting).

Hervé Portalès: Conceptualization (equal); Supervision (lead); Formal analysis (equal); Writing - original draft (lead); Writing - review and editing (lead).

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that support the findings of this study are available within the article and its supplementary material. The DDA method used to calculate the extinction spectra was applied using the DDSCAT 7.3 freely available open-source software package (<https://www.astro.princeton.edu/~draine/DDSCAT.7.3.html>).

REFERENCES

- J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, "Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications," *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1870–1901 (2005).
- X. Huang, S. Neretina, and M. A. El-Sayed, "Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications," *Adv. Mater.* **21**, 4880–4910 (2009).

- ³H. Chen, L. Shao, Q. Li, and J. Wang, "Gold nanorods and their plasmonic properties," *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679–2724 (2013).
- ⁴J. Zhou, Z. Cao, N. Panwar, R. Hu, X. Wang, J. Qu, S. C. Tjin, G. Xu, and K.-T. Yong, "Functionalized gold nanorods for nanomedicine: Past, present and future," *Coord. Chem. Rev.* **352**, 15–66 (2017).
- ⁵S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, "Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant," *J. Phys. Chem. B* **103**, 3073–3077 (1999).
- ⁶S. Link and M. A. El-Sayed, "Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant," *J. Phys. Chem. B* **109**, 10531–10532 (2005).
- ⁷M. Grzelczak, A. Sánchez-Iglesias, B. Rodríguez-González, R. Alvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "Influence of iodide ions on the growth of gold nanorods: Tuning tip curvature and surface plasmon resonance," *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3780–3786 (2008).
- ⁸X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, and C. B. Murray, "Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods," *Nano Lett.* **13**, 765–771 (2013).
- ⁹L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "A 'tips and tricks' practical guide to the synthesis of gold nanorods," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4270–4279 (2015).
- ¹⁰Y. Okuno, K. Nishioka, A. Kiya, N. Nakashima, A. Ishibashi, and Y. Nidome, "Uniform and controllable preparation of au-ag core-shell nanorods using anisotropic silver shell formation on gold nanorods," *Nanoscale* **2**, 1489–1493 (2010).
- ¹¹J. Becker, I. Zins, A. Jakab, Y. Khalavka, O. Schubert, and C. Sönnichsen, "Plasmonic focusing reduces ensemble linewidth of silver-coated gold nanorods," *Nano Lett.* **8**, 1719–1723 (2008).
- ¹²M. Fernanda Cardinal, B. Rodríguez-González, R. A. Alvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "Modulation of localized surface plasmons and sers response in gold dumbbells through silver coating," *J. Phys. Chem. C* **114**, 10417–10423 (2010).
- ¹³X. Dong, J. Zhou, X. Liu, D. Lin, and L. Zha, "Preparation of monodisperse bimetallic nanorods with gold nanorod core and silver shell and their plasmonic property and sers efficiency," *J. Raman Spectrosc.* **45**, 431–437 (2014).
- ¹⁴J. E. S. van der Hoeven, T.-S. Deng, W. Albrecht, L. A. Olthof, M. A. van Huis, P. E. de Jongh, and A. van Blaaderen, "Structural control over bimetallic core-shell nanorods for surface-enhanced raman spectroscopy," *ACS Omega* **6**, 7034–7046 (2021).
- ¹⁵M. Tebbe, C. Kuttner, M. Mayer, M. Maennel, N. Pazos-Perez, T. A. König, and A. Fery, "Silver-overgrowth-induced changes in intrinsic optical properties of gold nanorods: From noninvasive monitoring of growth kinetics to tailoring internal mirror charges," *J. Phys. Chem. C* **119**, 9513–9523 (2015).
- ¹⁶B. N. Khlebtsov, Z. Liu, J. Ye, and N. G. Khlebtsov, "Au@ag core/shell cuboids and dumbbells: Optical properties and sers response," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **167**, 64–75 (2015).
- ¹⁷B. Khlebtsov, V. Khanadeev, and N. Khlebtsov, "Surface-enhanced raman scattering inside au@ag core/shell nanorods," *Nano Research* **9**, 2303–2318 (2016).
- ¹⁸A.-I. Henry, J. M. Bingham, E. Ringe, L. D. Marks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles," *J. Phys. Chem. C* **115**, 9291–9305 (2011).
- ¹⁹C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806–3819 (2007).
- ²⁰V. 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.* **37**, 1792–1805 (2008).
- ²¹J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson, and G. C. Schatz, "Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles," *Acc. Chem. Res.* **41**, 1710–1720 (2008).
- ²²P. Yang, H. Portalès, and M.-P. Pileni, "Identification of multipolar surface plasmon resonances in triangular silver nanoprisms with very high aspect ratios using the DDA method," *J. Phys. Chem. C* **113**, 11597–11604 (2009).
- ²³P. Yang, H. Portalès, and M.-P. Pileni, "Dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal quasispherical nanoparticles on their crystallinity-related morphologies," *J. Chem. Phys.* **134**, 024507 (2011).
- ²⁴P. Yang, H. Portalès, and M.-P. Pileni, "Ability to discern the splitting between longitudinal and transverse plasmon resonances in Au compared to Ag nanoparticles in close-packed planar arrays," *Phys. Rev. B* **81**, 205405 (2010).
- ²⁵S. Lee, H. Portalès, M. Walls, P. Beaunier, N. Goubet, B. Tremblay, J. Margueritat, L. Saviot, and A. Courty, "Versatile and robust synthesis process for the fine control of the chemical composition and core-crystallinity of spherical core-shell Au@Ag nanoparticles," *Nanotechnology* **32**, 095604 (2020).
- ²⁶C. Vernier, L. Saviot, Y. Fan, A. Courty, and H. Portalès, "Sensitivity of localized surface plasmon resonance and acoustic vibrations to edge rounding in silver nanocubes," *ACS Nano* **17**, 20462–20472 (2023).
- ²⁷K.-S. Lee and M. A. El-Sayed, "Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index," *J. Phys. Chem. B* **109**, 20331–20338 (2005).
- ²⁸E. S. Kooij and B. Poelsema, "Shape and size effects in the optical properties of metallic nanorods," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3349–3357 (2006).
- ²⁹S. W. Prescott and P. Mulvaney, "Gold nanorod extinction spectra," *J. Appl. Phys.* **99**, 123504 (2006).
- ³⁰K. Park, H. Koerner, and R. A. Vaia, "Depletion-induced shape and size selection of gold nanoparticles," *Nano Lett.* **10**, 1433–1439 (2010).
- ³¹A. Sánchez-Iglesias, K. Jenkinson, S. Bals, and L. M. Liz-Marzán, "Kinetic regulation of the synthesis of pentatwinned gold nanorods below room temperature," *J. Phys. Chem. C* **125**, 23937–23944 (2021).
- ³²B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491–1499 (1994).
- ³³B. J. Wiley, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, "Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis," *J. Phys. Chem. B* **110**, 15666–15675 (2006).
- ³⁴C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney, "Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods," *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002).
- ³⁵C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, and G. V. Hartland, "Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods: A single particle study," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3540–3546 (2006).
- ³⁶U. Kreibitz and L. Genzel, "Optical absorption of small metallic particles," *Surf. Sci.* **156**, 678–700 (1985).
- ³⁷M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V. Hartland, "Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: Understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance," *J. Mater. Chem.* **18**, 1949–1960 (2008).
- ³⁸B. Foerster, A. Joplin, K. Kaefler, S. Celiksoy, S. Link, and C. Sönnichsen, "Chemical interface damping depends on electrons reaching the surface," *ACS Nano* **11**, 2886–2893 (2017).
- ³⁹B. Foerster, V. A. Spata, E. A. Carter, C. Sönnichsen, and S. Link, "Plasmon damping depends on the chemical nature of the nanoparticle interface," *Sci. Adv.* **5**, eaav0704 (2019).
- ⁴⁰B. Khlebtsov, V. Khanadeev, T. Pylaev, and N. Khlebtsov, "A new t-matrix solvable model for nanorods: Tem-based ensemble simulations supported by experiments," *J. Phys. Chem. C* **115**, 6317–6323 (2011).
- ⁴¹P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
- ⁴²G. González-Rubio, V. Kumar, P. Lombart, P. Díaz-Núñez, E. Bladt, T. Altantzis, S. Bals, O. Peña Rodríguez, E. G. Noya, L. G. MacDowell, A. Guerrero-Martínez, and L. M. Liz-Marzán, "Disconnecting symmetry breaking from seeded growth for the reproducible synthesis of high quality gold nanorods," *ACS Nano* **13**, 4424–4435 (2019).
- ⁴³A. Brioude, X. C. Jiang, and M. P. Pileni, "Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments," *J. Phys. Chem. B* **109**, 13138–13142 (2005).
- ⁴⁴S. Gómez-Graña, B. Goris, T. Altantzis, C. Fernández-López, E. Carbó-Argibay, A. Guerrero-Martínez, N. Almora-Barrios, N. López, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, S. Bals, G. Van Tendeloo, and L. M. Liz-Marzán, "Au@Ag nanoparticles: Halides stabilize {100} facets," *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2209–2216 (2013).

Impact of tip curvature and edge rounding on the plasmon modes of Au nanorods and Au@Ag cuboids

13

⁴⁵R. Jiang, H. Chen, L. Shao, Q. Li, and J. Wang. "Unraveling the evolution and nature of the plasmons in (Au core)-(Ag shell) nanorods." *Adv. Mater.* **24**, OP200–OP207 (2012).

– Supplementary material –

**Impact of tip curvature and edge rounding on
the plasmonic properties of gold nanorods and
their silver-coated counterparts**

Charles Vernier and Hervé Portalès*

Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 75005 Paris, France

E-mail: herve.portales@sorbonne-universite.fr

In this document, the following material is presented:

- Supplemental figures showing characterization data (absorbance spectra, TEM images and length, width and aspect ratio distributions) collected for various batches of colloidal AuNRs (Figs. S1-S6) and AuNR@Ag nanoparticles (Figs. S9-S10).
- 3D representation of a superellipsoid (Fig. S7).
- Plot of the wavelength λ_{LSPR} as a function of the AuNR aspect ratio (Fig. S8).
- HAADF-STEM images and STEM-XEDS elemental maps of AuNR@Ag cuboids (Fig. S11).
- Profiles of core-shell cuboids compared to those of different superellipses (Fig. S12).
- Fitting parameters used to carry out the DDA calculations (Tables S1-S2).
- Schematics of DDA targets (Figs. S13-S15).
- Additional calculated extinction spectra of AuNR@Ag superellipsoids (Figs. S16-S18).

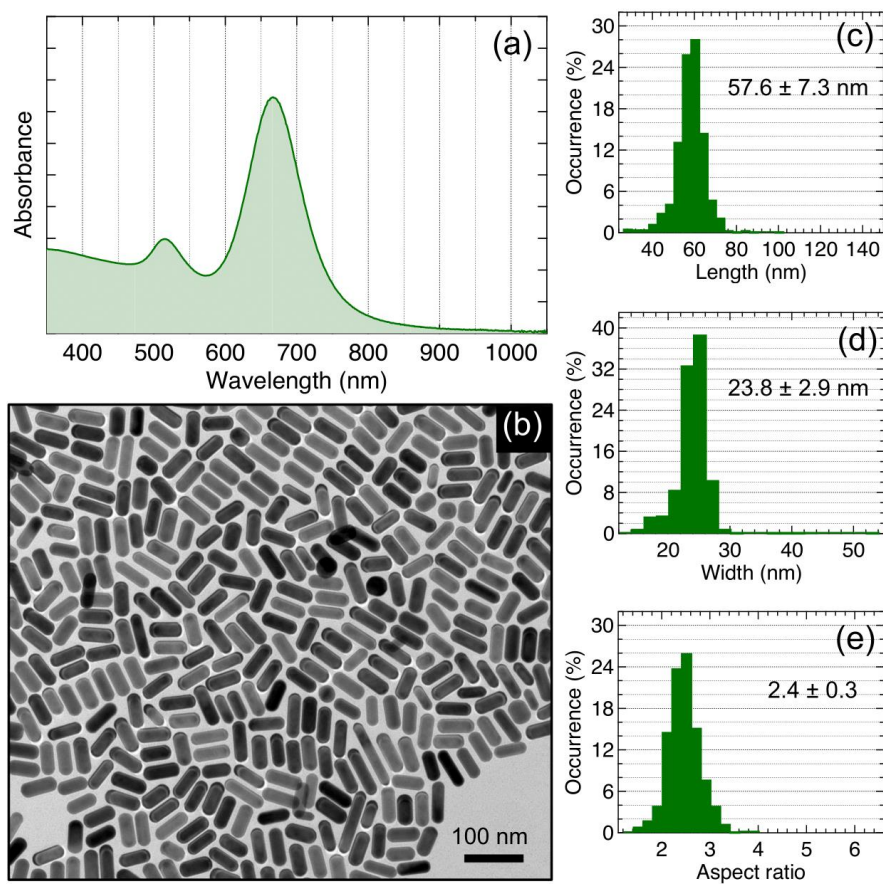


Figure S1: (a) Absorption spectrum and (b) TEM image of single-crystal AuNRs from sample *SC* – 667. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images of those AuNRs.

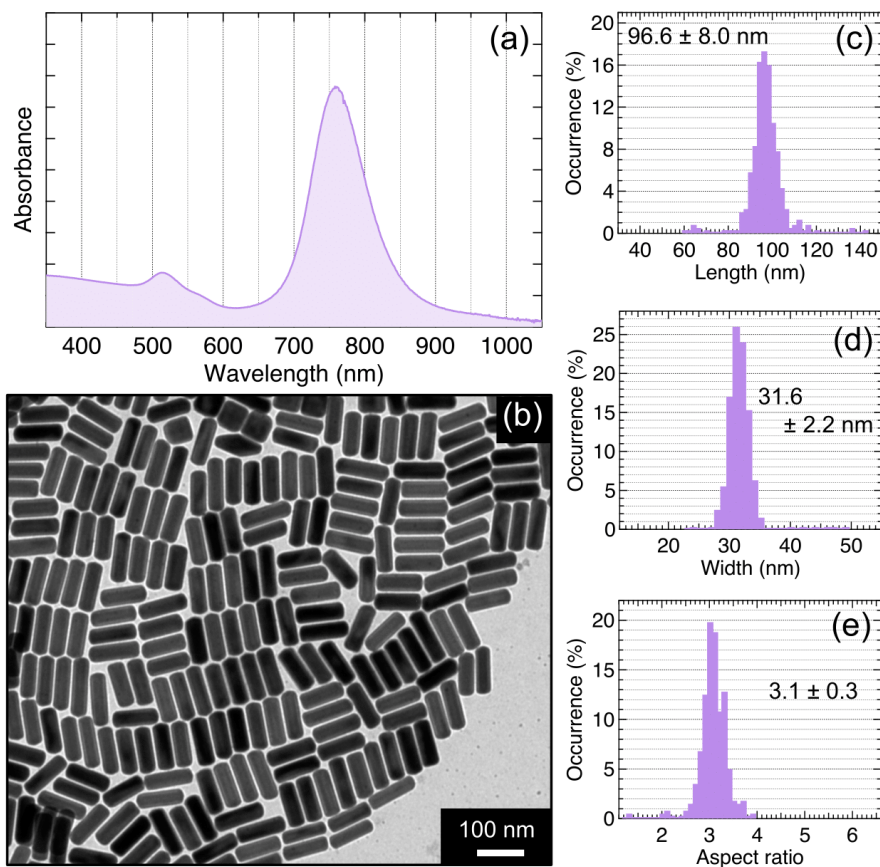


Figure S2: (a) Absorption spectrum and (b) TEM image of single-crystal AuNRs from sample *SC* – 756. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images of those AuNRs.

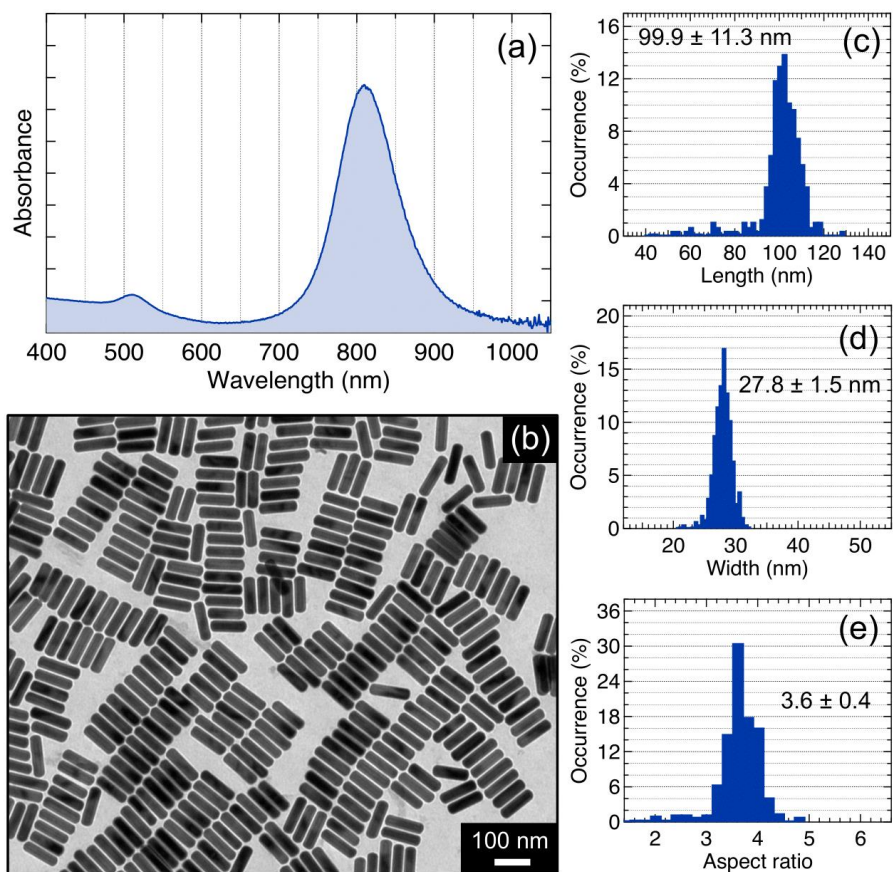


Figure S3: (a) Absorption spectrum and (b) TEM image of single-crystal AuNRs from sample *SC* – 816. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images of those AuNRs.

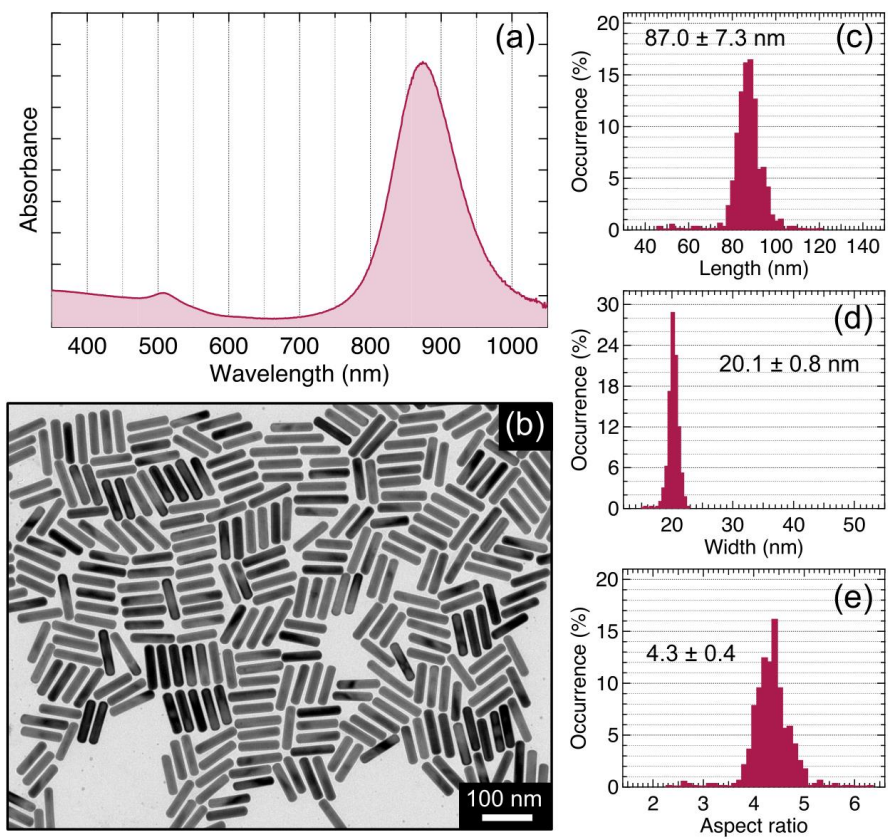


Figure S4: (a) Absorption spectrum and (b) TEM image of single-crystal AuNRs from sample *SC* – 882. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images of those AuNRs.

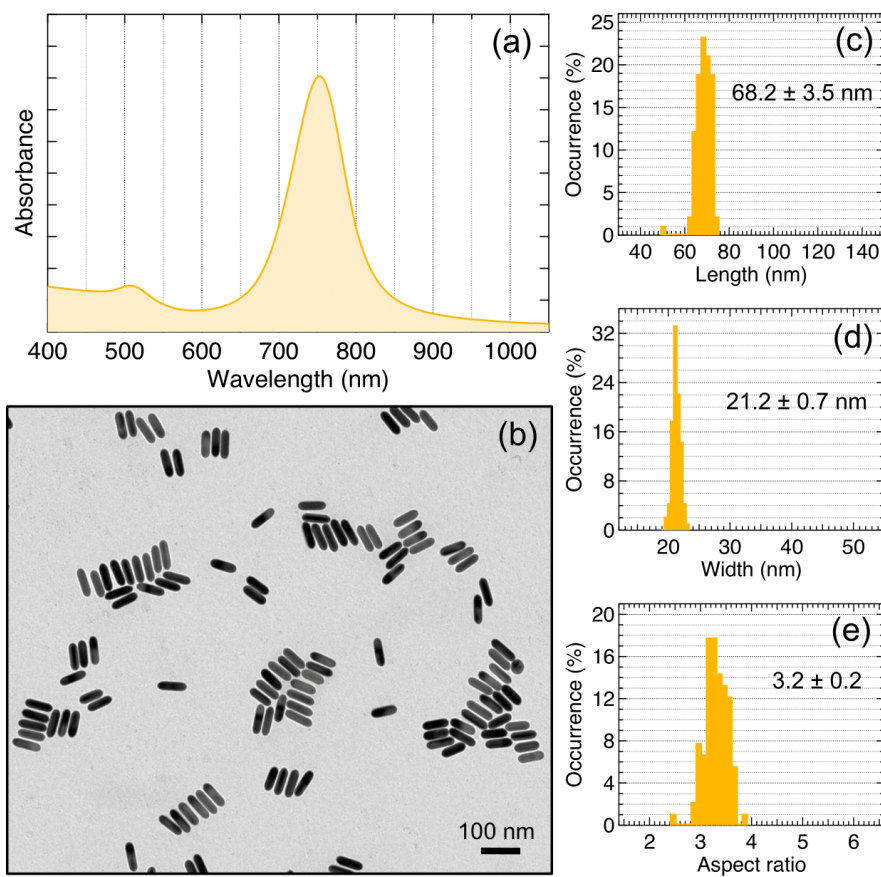


Figure S5: (a) Absorption spectrum and (b) TEM image of pentatwinned AuNRs from sample *PT* – 753. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images of those AuNRs.

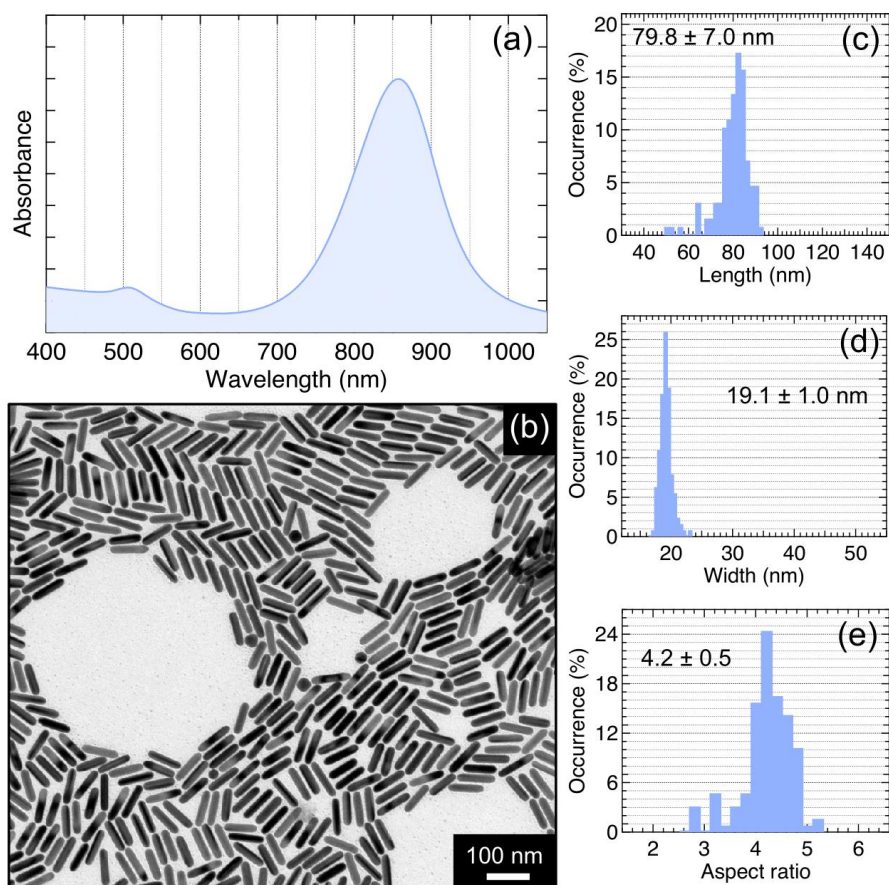


Figure S6: (a) Absorption spectrum and (b) TEM image of pentatwinned AuNRs from sample *PT* – 857. (c) Length, (d) width and (e) aspect ratio distributions, as determined from TEM images of those AuNRs.

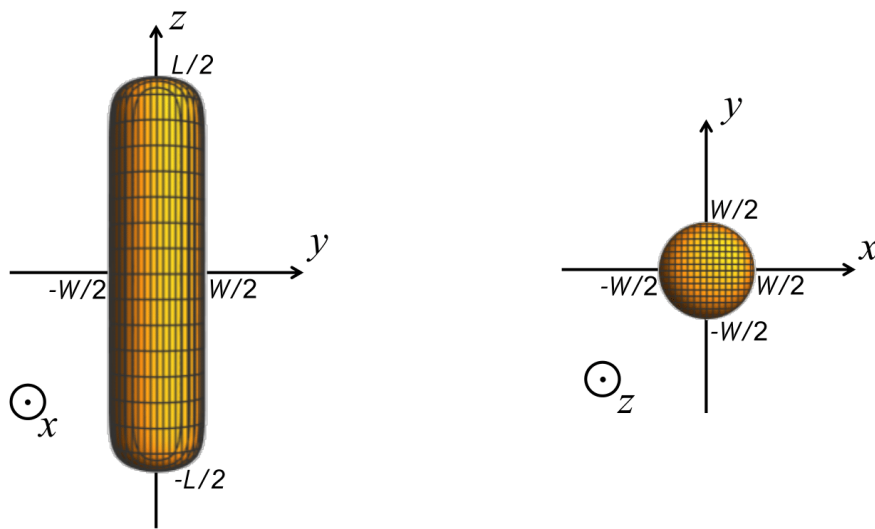


Figure S7: 3D representation of a superellipsoid whose surface is defined from Eq. (1). This superellipsoid exhibits a major axis of length L oriented along the z direction and a width W along the xy plane. The rounding parameters used for this schematic depiction are $r = 2$ and $t = 12$. Left: Side view along the x direction. Right: Top view along the z direction.

Fitting parameters used to design NRs in DDA simulation

Table S1: Fitting parameters used to calculate the extinction spectra of Au superellipsoids of variable major axis length (L_{Au}), width (W_{Au}) and end-cap geometry, as defined by the tip rounding parameter t_{Au} . In all cases, the superellipsoid transverse cross-section was set to be circular ($r_{Au} = 2$). The effective radius a_{eff} and the number of dipoles N_{dip} used to design the target are also listed.

L_{Au} (nm)	W_{Au} (nm)	t_{Au} –	a_{eff} (nm)	N_{dip} –
44	22	12	15.9	16 952
59	22	12	17.54	22 656
74	22	12	18.9	28 336
89	15	12	15.68	16 161
89	17	12	17.0	20 801
89	19	12	18.2	25 521
89	22	4	19.17	29 568
89	22	6	19.6	31 688
89	22	8	19.85	32 776
89	22	10	20.0	33 528
89	22	12	20.09	33 992
89	22	14	20.16	34 344
89	22	16	20.20	34 608
89	27	12	23.0	50 753
89	32	12	25.6	70 568
104	22	12	21.0	39 664
119	22	12	22.0	45 352

The size of the object to simulate by using the DDSCAT software is defined by the so-called *effective radius* of the target, which is noticed a_{eff} . This fitting parameter corresponds actually to the radius of a sphere of equal volume to that of the object. Therefore, the effective radius to use in the DDA calculation is simply derived from the lattice spacing d and the number of lattice sites N_{dip} that are occupied to model the target, as follows :

$$a_{eff} = \left(\frac{3N_{dip}}{4\pi} \right)^{1/3} \times d. \quad (S1)$$

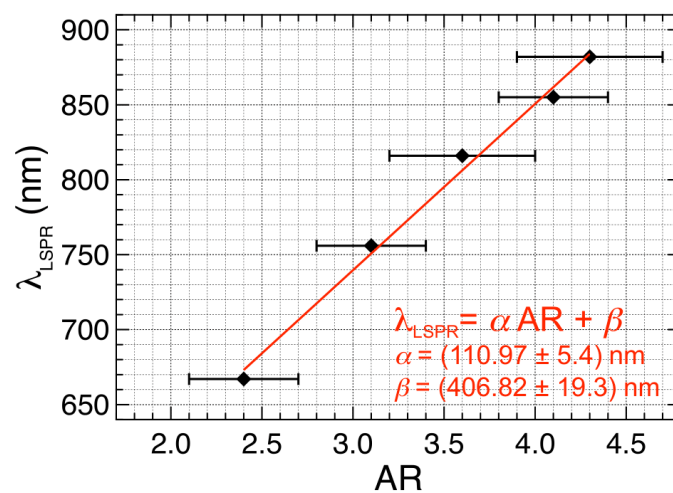


Figure S8: Wavelength at extinction maximum λ_{LSPR} measured from all of the single-crystal AuNR samples and plotted as a function of the aspect ratio (AR), as determined from TEM. The red line is the linear fit of the data points.

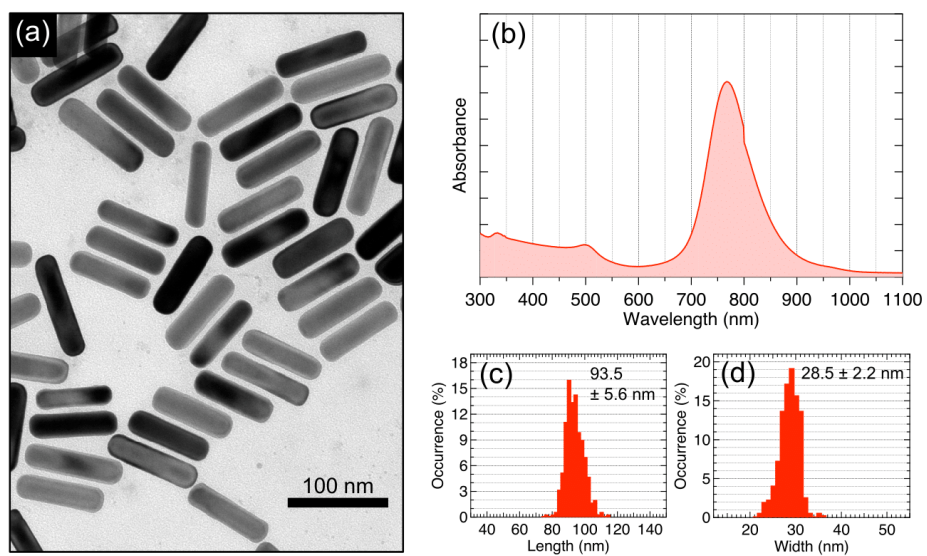


Figure S9: (a) TEM image and (b) absorption spectrum of core-shell NRs from sample *AuNR@Ag(767)*. (c) Length and (d) width distributions, as determined from TEM images of those NRs.

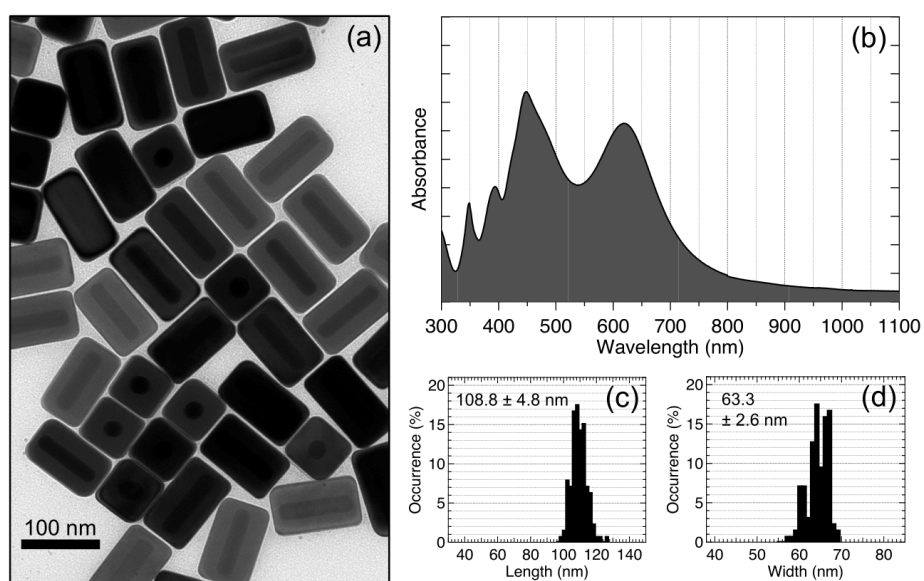


Figure S10: (a) TEM image and (b) absorption spectrum of core-shell cuboids from sample *AuNR@Ag*(619). (c) Length and (d) width distributions, as determined from TEM images of those NRs.

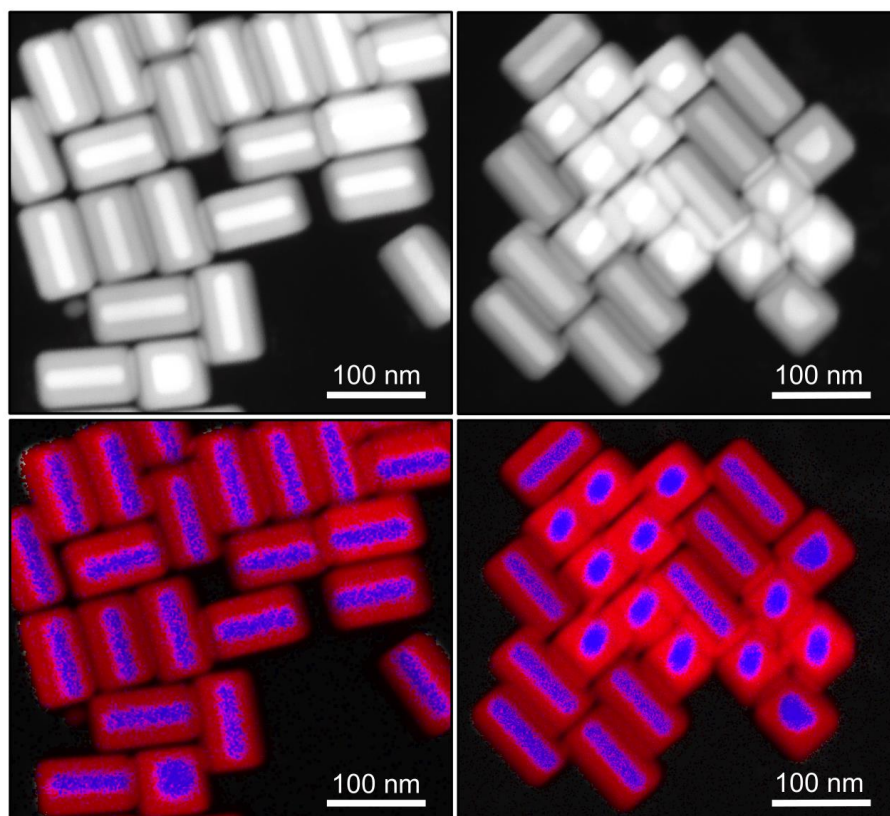


Figure S11: Upper panels: HAADF-STEM projection images showing mass-thickness contrast in Au@Ag core-shell cuboids from sample *AuNR@Ag*(619). Lower panels: STEM-XEDS elemental maps of the same cuboids acquired using the Au $M\alpha$ and Ag $L\alpha$ lines and plotting their emission intensity in blue and red colors, respectively.

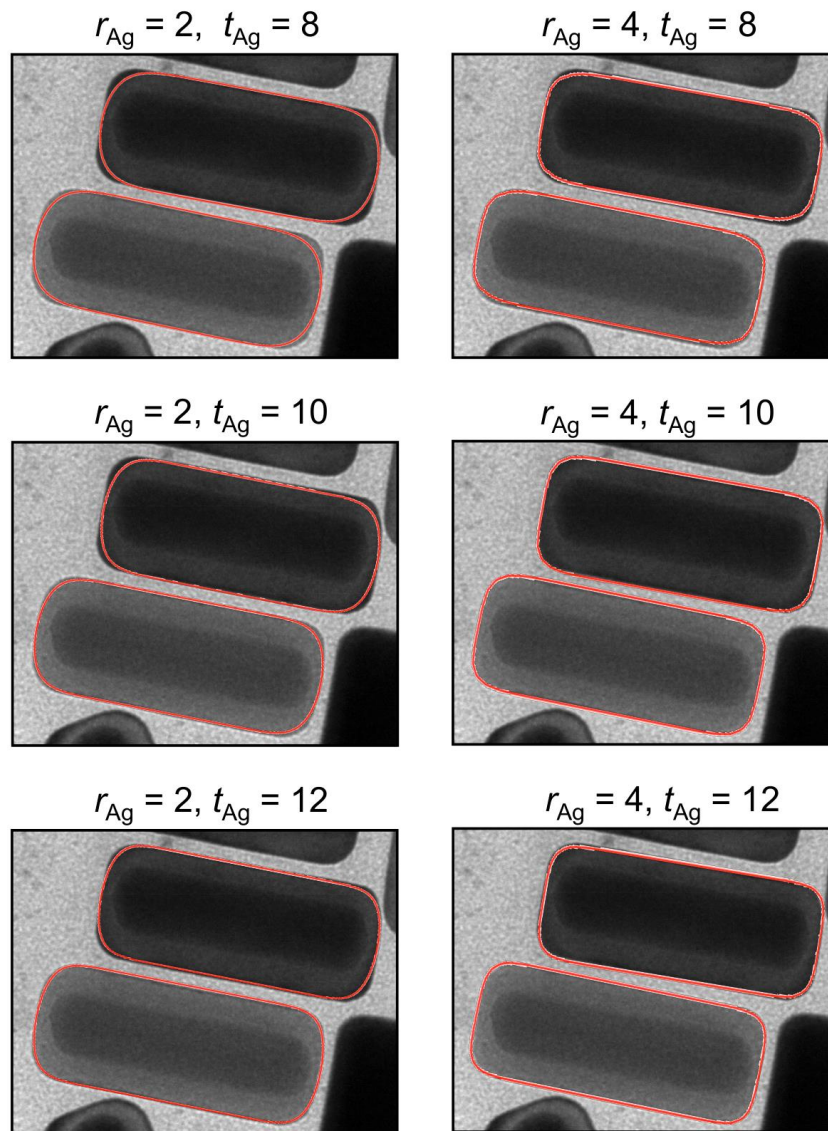


Figure S12: Comparison of the typical profile of core-shell cuboids from sample *AuNR@Ag*(670), as imaged by TEM, to those of different superellipses corresponding to $r_{\text{Ag}} = 2$ (on left side) and $r_{\text{Ag}} = 4$ (on right side), while setting t_{Ag} to 8, 10 and 12, from top to bottom.

Table S2: Fitting parameters used for calculating the extinction spectra of AuNR@Ag core-shell superellipsoids. For all these calculations, the Au core was modeled as the superellipsoid that best simulates AuNRs from sample *SC - 855* ($L_{Au} = 89$ nm, $W_{Au} = 22$ nm, $r_{Au} = 2$ and $t_{Au} = 12$). The different morphologies of the Ag shell have superellipsoid outlines that are described by their long axis length (L_{Ag}), width (W_{Ag}) and rounding parameters (r_{Ag} and t_{Ag}). The effective radius a_{eff} and the number of dipoles N_{dip} used to design the target are also quoted.

L_{Ag} (nm)	W_{Ag} (nm)	r_{Ag} –	t_{Ag} –	a_{eff} (nm)	N_{dip} –
93	28	2	8	23.5	54 536
93	28	2	10	23.7	55 712
93	28	2	12	23.8	56 480
93	28	2.5	10	24.3	60 404
93	28	3	10	24.7	63 416
98	41	2	10	30.9	123 714
98	41	3	10	32.3	142 002
98	41	4	8	32.8	148 154
98	41	4	10	32.9	149 914
98	41	4	12	33.0	151 090
98	41	5	10	33.3	154 450
107	63	3	10	44.0	361 051
107	63	6	8	45.6	398 455
107	63	6	10	45.7	401 687
107	63	6	12	45.8	404 199
107	63	9	10	46.2	413 251
107	63	50	50	46.6	424 683

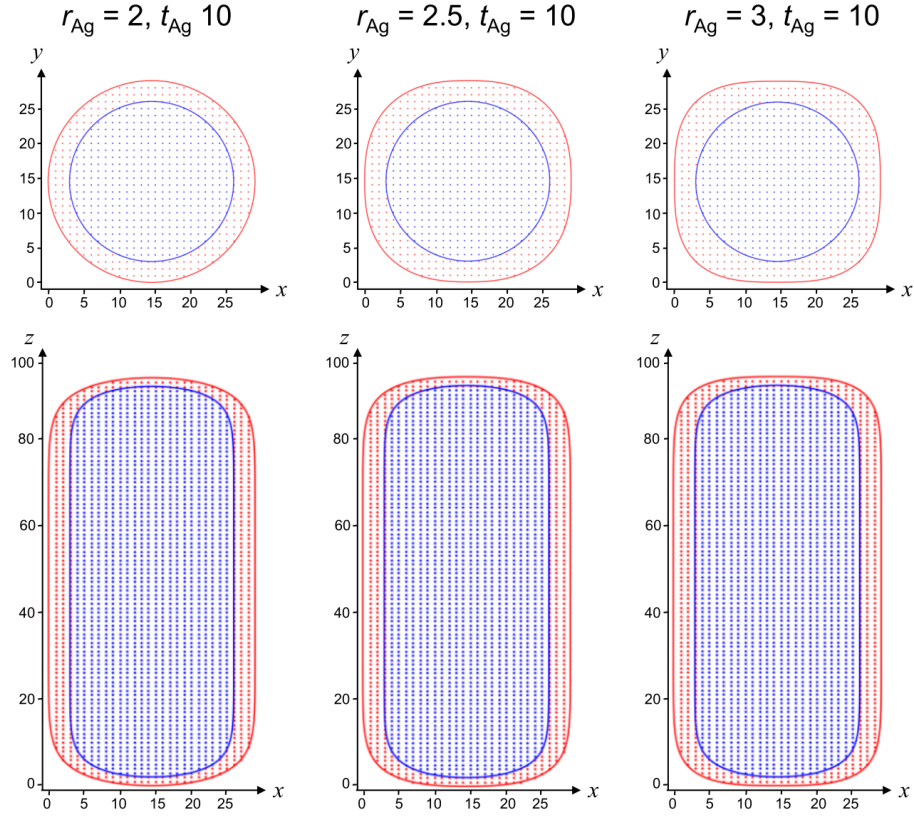


Figure S13: Schematics showing the location of polarizable point dipoles in a lattice plane extracted from some of the DDA targets as designed to model core-shell NRs from sample *AuNR@Ag(767)*. The edge rounding parameters r_{Ag} used are ranging from 2 to 3, while fixing the tip rounding parameter at $t_{Ag} = 10$. Point dipoles linked to the Au core and Ag shell are shown in blue and red, respectively. The core and shell zones are outlined by superellipses whose profiles are defined by the same rounding parameters used to design the corresponding superellipsoids, i.e. $r_{Au} = 2$ and $t_{Au} = 12$ for the core, while three different combinations of r_{Ag} and t_{Ag} are presented for the shell.

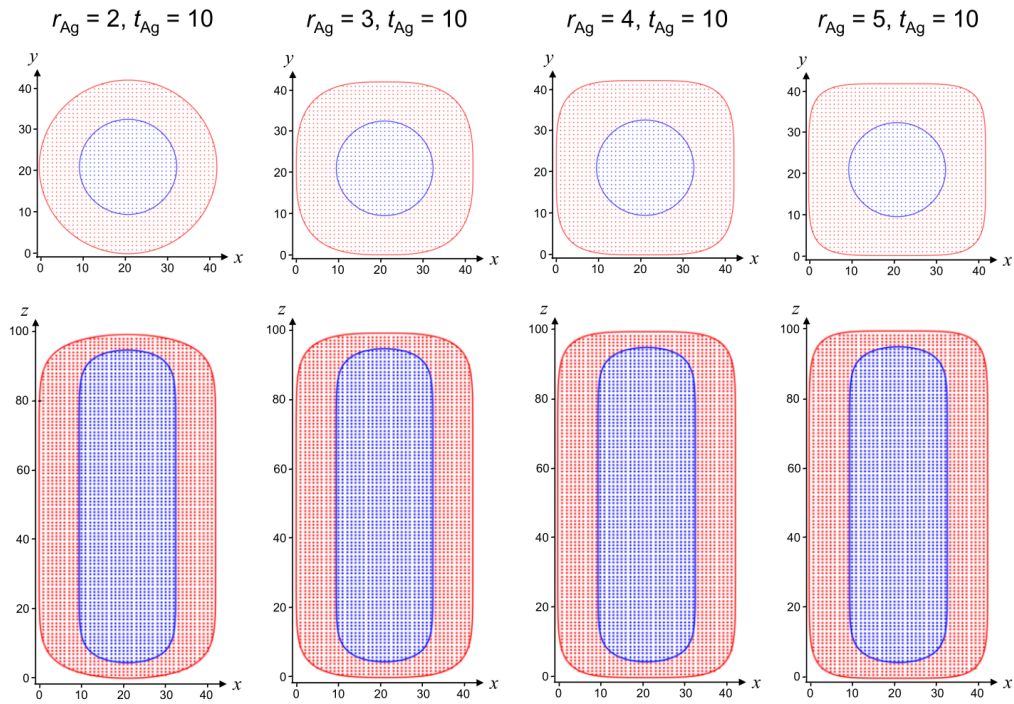


Figure S14: Schematics showing the location of polarizable point dipoles in a lattice plane extracted from some of the DDA targets as designed to model core-shell cuboids from sample *AuNR@Ag(670)*. The edge rounding parameters r_{Ag} used are ranging from 2 to 5, while fixing the tip rounding parameter at $t_{Ag} = 10$. Point dipoles linked to the Au core and Ag shell are shown in blue and red, respectively. The core and shell zones are outlined by superellipses whose profiles are defined by the same rounding parameters used to design the corresponding superellipsoids, i.e. $r_{Au} = 2$ and $t_{Au} = 12$ for the core, while four different combinations of r_{Ag} and t_{Ag} are presented for the shell.

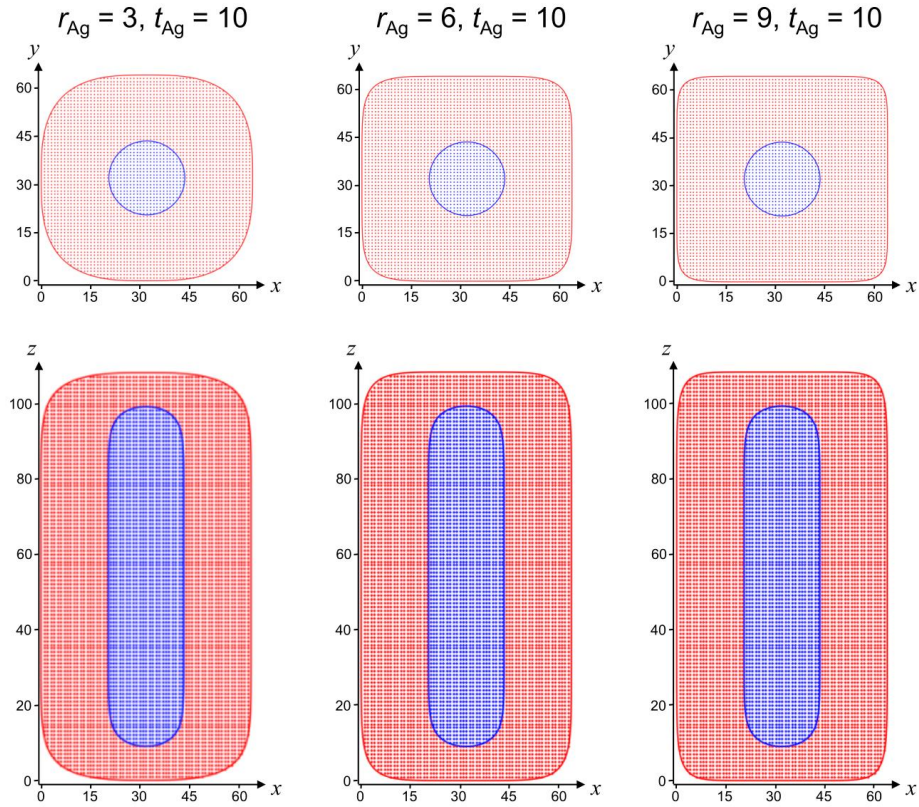


Figure S15: Schematics showing the location of polarizable point dipoles in a lattice plane extracted from some of the DDA targets as designed to model core-shell cuboids from sample *AuNR@Ag(619)*. The edge rounding parameters r_{Ag} are ranging from 3 to 9, while fixing the tip rounding parameter at $t_{Ag} = 10$. Point dipoles linked to the Au core and Ag shell are shown in blue and red, respectively. The core and shell zones are outlined by superellipses whose profiles are defined by the same rounding parameters used to design the corresponding superellipsoids, i.e. $r_{Au} = 2$ and $t_{Au} = 12$ for the core, while three different combinations of r_{Ag} and t_{Ag} are presented for the shell.

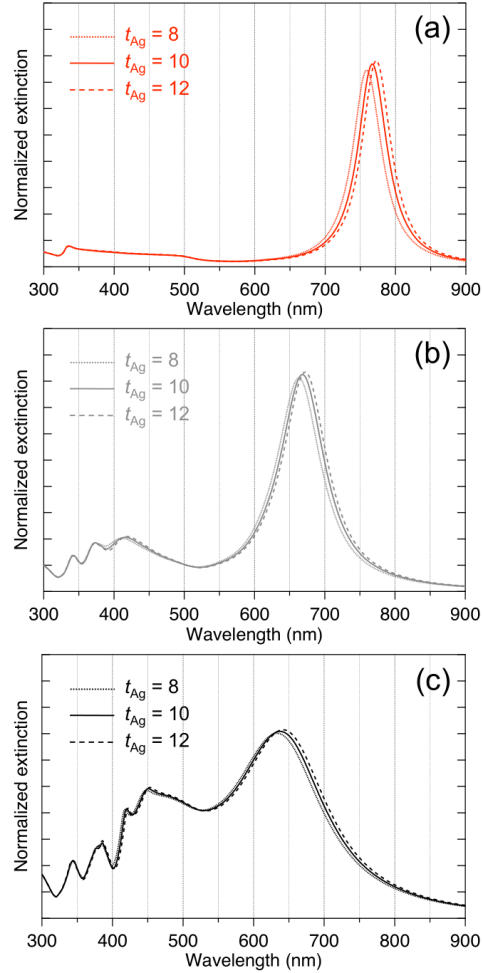


Figure S16: Extinction spectra of AuNR@Ag superellipsoids calculated for different Ag shell morphologies as modeled by setting the edge rounding parameter to the values $t_{Ag} = 8$, 10 and 12, and choosing the following combinations for the other fitting parameters:

- (a) $L_{Ag} = 93$ nm, $W_{Ag} = 28$ nm and $r_{Ag} = 2$.
- (b) $L_{Ag} = 98$ nm, $W_{Ag} = 41$ nm and $r_{Ag} = 4$.
- (c) $L_{Ag} = 107$ nm, $W_{Ag} = 63$ nm and $r_{Ag} = 6$.

The Au core superellipsoid was defined by $L_{Au} = 89$ nm, $W_{Au} = 22$ nm, $r_{Au} = 2$ and $t_{Au} = 12$. All spectra were normalized with respect to the extinction at 300 nm.

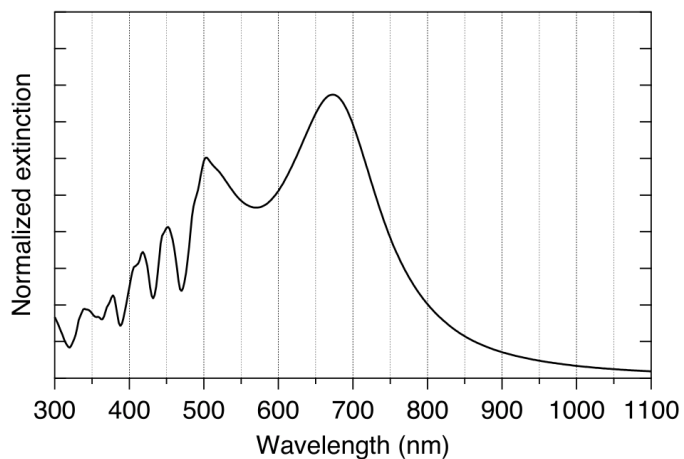


Figure S17: Extinction spectrum of one AuNR@Ag cuboid calculated by using the following parameters for modeling the Ag shell: $L_{\text{Ag}} = 107$ nm, $W_{\text{Ag}} = 63$ nm and $r_{\text{Ag}} = t_{\text{Ag}} = 50$.

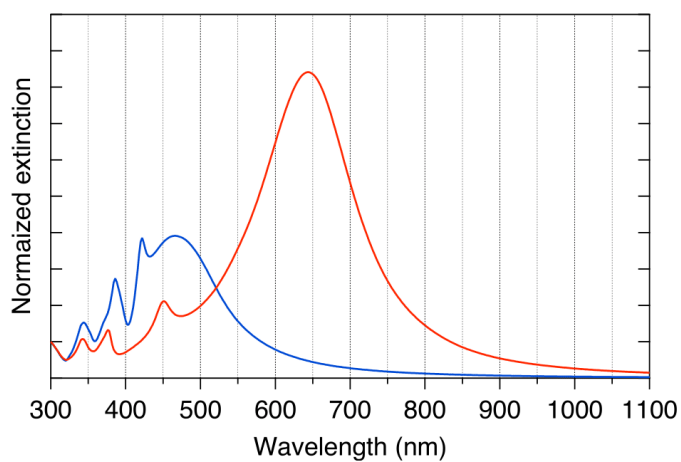


Figure S18: Extinction spectra of one AuNR@Ag superellipsoid calculated by setting the polarization of the incident wave either parallel (red curve) or perpendicular (blue curve) to the major axis of the superellipsoid. The spectra were calculated by using $L_{\text{Ag}} = 107$ nm, $W_{\text{Ag}} = 63$ nm, $r_{\text{Ag}} = 6$, $t_{\text{Ag}} = 12$, and normalized with respect to the extinction at 300 nm.

V.4. Étude des propriétés vibrationnelles d'AuNRs recouverts d'argent

V.4.1. État de l'art

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux vibrations de nanoparticules cœur-coquille.^{82,144-146} Une des principales interrogations porte sur la nature du contact à l'interface entre le cœur et la coquille : le cœur et la coquille vibrent-ils comme une seule particule, ou bien un mauvais contact à l'interface fait que le cœur et la coquille vibrent chacun de leur côté ? Un tel mauvais contact avait été observé par Portalès *et al.* sur des particules Ni@Ag, où seul le signal du mode quadrupolaire de l'argent était visible grâce à une forte exaltation plasmonique contrairement au nickel.¹⁴⁷

Peu d'auteurs se sont intéressés aux modes de vibration d'AuNRs_SC@Ag. En 2014, une étude par spectroscopie pompe-sonde a permis d'estimer l'épaisseur d'argent déposée sur des AuNRs_SC en mesurant la fréquence du mode de respiration qui diminuait quand l'épaisseur d'argent augmentait.¹⁴⁸ En revanche, la même fréquence a été mesurée sur tous les échantillons et attribuée à un mode extensionnel, ce qui confirme l'observation expérimentale que l'argent est déposé sur les faces latérales préférentiellement.

Au MONARIS, une étude récente a porté sur l'influence du dépôt d'argent sur des nanoparticules d'or monocristallines (NPs_SC).²⁹ L'argent est-il déposé de façon épitaxiale, c'est-à-dire avec continuité des plans atomiques, ou bien de façon isotrope ? Dans le cas d'une croissance épitaxiale de la coquille, on s'attend à ce que le signal LFRS des NPs_SC recouvertes d'argent conserve le dédoublement de la bande correspondant au mode quadrupolaire de la sphère isotrope et dévoile les modes E_g et T_{2g} que l'on ne présente plus à ce stade du manuscrit. Cette étude a montré des résultats allant dans ce sens, mais sur un seul échantillon.

Dans le but de prolonger cette étude, c'est-à-dire de déterminer si la signature d'une croissance épitaxiale d'argent sur l'or pouvait être mesurée par LFRS, nous avons enregistré les spectres LFRS des échantillons d'AuNRs_SC@Ag dont les propriétés optiques ont été présentées précédemment dans l'article de la partie V.3.

V.4.2. Spectroscopie Raman basse fréquence d'AuNRs monocristallins recouverts d'argent

Les échantillons étudiés sont présentés dans la Figure V-3 ci-dessous :

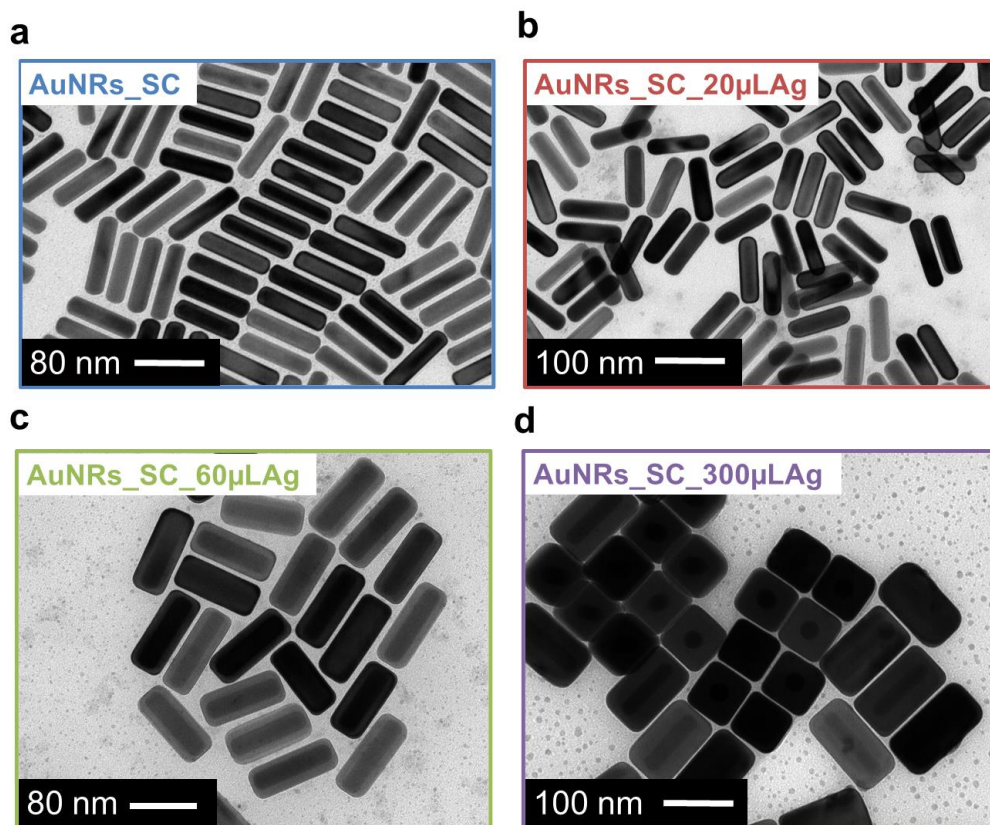


Figure V-3 Images TEM de nanocuboïdes or-argent recouverts d'une quantité variable d'argent : (a) 0 μL (b) 20 μL 10 mM (c) 60 μL 10 mM et (d) 300 μL 10 mM. La couche d'argent apparaît plus claire que l'or car l'argent a un numéro atomique moins élevé que l'or et donc offre moins de contraste que l'or en microscopie électronique.

Les données relatives aux dimensions et ARs des AuNRs caractérisant ces échantillons sont regroupées dans le Tableau V-1 ci-dessous :

	AR	Diamètre	Longueur
AuNRs_SC_AR=4 (% écart-type)	4	$22,4 \pm 1,1$ nm (5%)	$90,0 \pm 5,4$ nm (6%)
AuNRs_SC@Ag20 μL (% écart-type)	$3,3 \pm 0,3$ (10%)	$28,6 \pm 2,3$ nm (8%)	$93,5 \pm 5,6$ nm (6%)
AuNRs_SC@Ag60 μL (% écart-type)	$2,4 \pm 0,2$ (8%)	$40,0 \pm 2,8$ nm (7%)	$98,0 \pm 3,9$ nm (4%)
AuNRs_SC@Ag300 μL (% écart-type)	$1,7 \pm 0,1$ (6%)	$63,0 \pm 2,5$ nm (4%)	$108,0 \pm 4,3$ nm (4%)

Tableau V-1 : Dimensions et ARs des AuNRs_SC@Ag étudiés dans ce chapitre. Le diamètre et la longueur réfèrent aux dimensions totales du nanocuboïde considéré. Les sections transverses des nanocuboïdes sont représentées sur la Figure V-6.

Un spectre LFRS de chaque échantillon a été enregistré. La longueur d'onde d'excitation de 660 nm a donné un signal LFRS satisfaisant pour tous les échantillons, et on remarque que les AuNRs_SC@Ag donnent un signal Raman sensiblement plus intense que les AuNRs_SC. Quelques heures d'acquisition en utilisant une puissance incidente de 1 mW suffisent à enregistrer des spectres tels que ceux présentés sur la Figure V-4 ci-dessous :

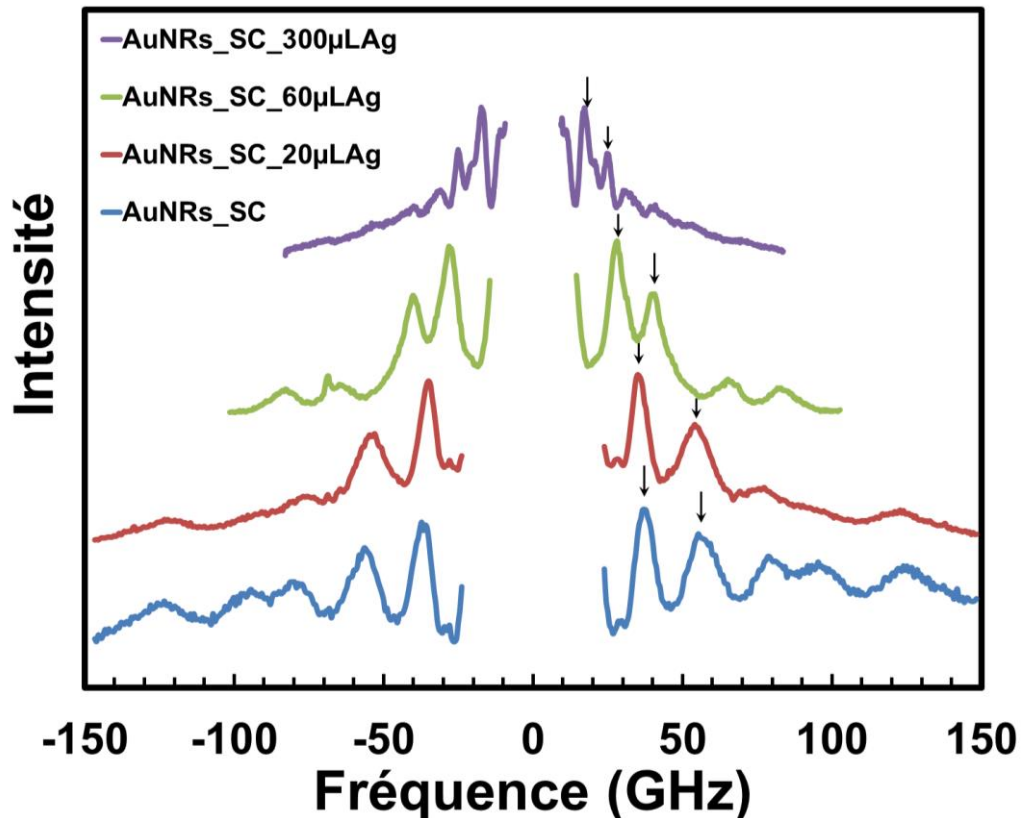


Figure V-4 Spectres LFRS Stokes/anti-Stokes des échantillons AuNRs_SC_AR=4, AuNRs_SC@Ag20µL, AuNRs_SC@Ag60µL et AuNRs_SC@Ag300µL (de bas en haut). Une ligne de base constante a été retirée pour chaque spectre et les spectres sont traduits verticalement pour plus de lisibilité.

On reconnaît sur cette figure le spectre d'AuNR_SC_AR=4 déjà présenté au Chapitre IV. Les autres spectres de cuboïdes or-argent montrent un profil similaire à ce spectre. Comme attendu, les fréquences diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur d'argent. Les deux modes s'apparentant aux modes B_{1g} et B_{2g} sont repérés par des petites flèches noires. L'existence de ces modes étant issue de la levée de dégénérescence du mode quadrupolaire de l'analogue polycristallin des AuNRs_SC, on pourrait penser que retrouver ces deux modes confirme la nature monocristalline (croissance épitaxiale) des AuNRs_SC@Ag. À l'inverse, une croissance d'argent isotrope tendrait à faire se rapprocher ces deux modes, jusqu'à la limite où le cœur monocristallin d'or deviendrait négligeable et seul le mode quadrupolaire de la nanoparticule polycristalline d'argent serait détectable. Pour savoir si nous sommes en train d'assister à un tel effet, le rapport des fréquences des modes pointés avec une petite flèche noire

sur la Figure V-4 sont tracés en fonction de l'épaisseur d'argent divisée par l'épaisseur totale de la nanoparticule considérée. Ces données sont tracées sur la Figure V-5 ci-dessous :

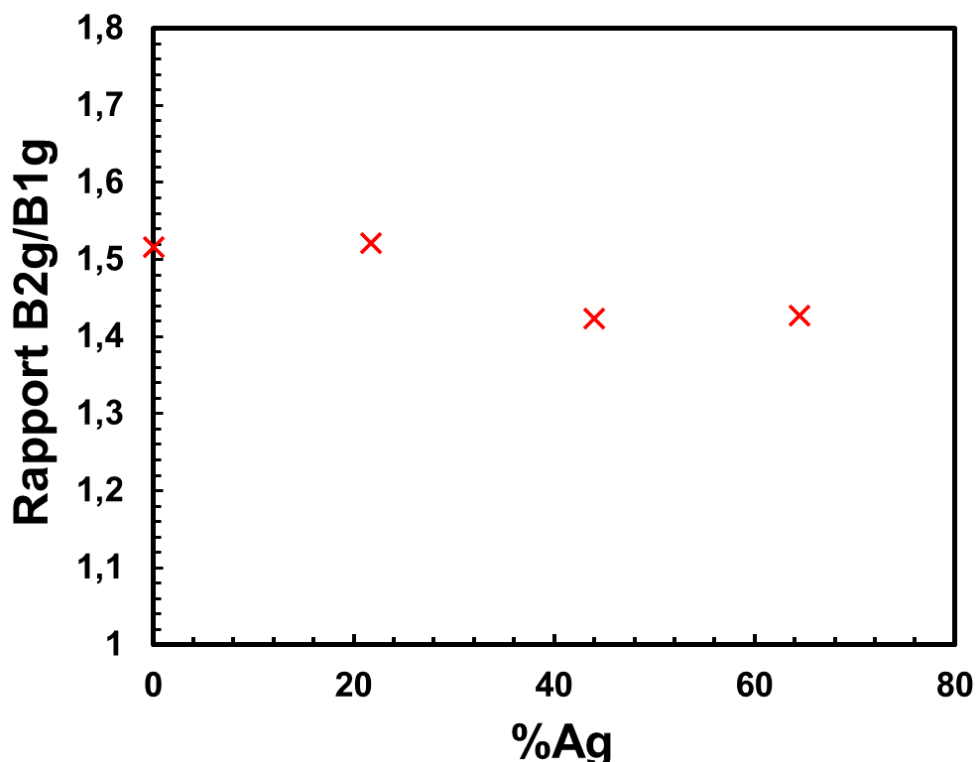


Figure V-5 Rapport des fréquences des modes B_{2g} et B_{1g} en fonction de l'épaisseur d'argent divisée par l'épaisseur totale de la nanoparticule considérée.

Comme on peut le voir, le rapport $\nu(B_{2g})/\nu(B_{1g})$ ne montre pas de franche dépendance envers l'épaisseur relative de la coquille d'argent et reste compris entre 1,52 (AuNRs_SC et AuNRs_SC@Ag20 μ L) et 1,42 (AuNRs_SC@Ag60 μ L et AuNRs_SC@300 μ L).

Si ces résultats sont cohérents avec une croissance épitaxiale d'Ag sur Au, est-il possible de normaliser ces spectres de la même façon qu'aux chapitres III et IV ? Pour rappel, ce type de normalisation repose sur la définition d'une dimension caractéristique des nano-objets étudiés dont le produit avec le décalage en fréquence permet d'aligner les bandes des modes de même nature à la même vitesse.

V.4.3. Détermination d'une section effective pour les particules cœur-coquille

Les AuNRs_SC@Ag étant composés de deux matériaux différents, la représentation de spectres LFRS en fonction de la vitesse n'est pas aussi intuitive qu'elle ne l'était aux chapitres III et IV. L'argent et l'or n'ont pas la même densité ($\frac{d_{Au}}{d_{Ag}} = 1,84$) et leurs coefficients élastiques sont sensiblement différents. La couche d'argent peut être remplacée par une « épaisseur d'or élastiquement équivalente » au moyen

d'un nouveau mode de représentation des spectres LFRS consistant à multiplier les fréquences par la racine carrée d'une surface caractérisant les AuNRs_SC@Ag, dite surface effective S_{eff} . Le calcul de cette surface effective doit respecter trois contraintes :

- Pour une épaisseur d'argent nulle, $S_{eff} = S_{AuNR_SC}$: la surface effective doit être égale à la section transverse de l'AuNR qui compose le cœur.
- La surface effective doit respecter la géométrie réelle de la particule considérée, d'où l'importance de connaître le paramètre de forme qui définit le profil de sa section transverse (Cf article ci-avant).
- Pour une épaisseur d'argent non nulle, la surface effective du nanocuboïde doit être plus faible que la surface effective d'un AuNR ayant les mêmes dimensions. En effet, toutes choses étant égales par ailleurs, les fréquences de vibration d'une nanoparticule en argent sont plus élevées que celles d'une nanoparticule d'or. La formule ci-dessous respecte ces trois contraintes :

$$S_{eff} = S_{AuNR} + \left(\frac{v_{T,Au}}{v_{T,Ag}}\right)^2 (S_{AuNR_SC@Ag} - S_{AuNR})$$

Avec S_{AuNR} la surface de la section transverse des AuNRs_SC servant de cœur, $v_{T,Au} = 867 \text{ m/s}$ la vitesse du son transverse dans l'or, $v_{T,Ag} = 1208 \text{ m/s}$ la vitesse du son transverse dans l'argent et $S_{AuNR@Ag}$ la surface de la section transverse de l'AuNR_SC@Ag considéré.

Les sections transverses des 4 échantillons sont représentées sur la Figure V-6 ci-après :

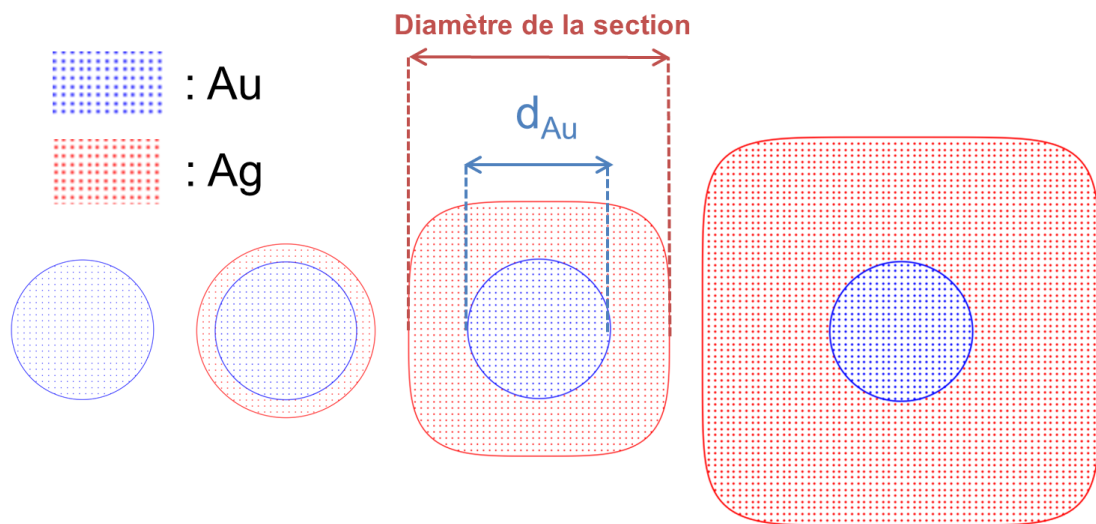


Figure V-6 De gauche à droite, sections transverses d'AuNRs_SC_AR=4, AuNRs_SC_20 μ LAg, AuNRs_SC_60 μ LAg et AuNRs_SC_300 μ LAg. La couleur bleue symbolise l'or et la couleur rouge l'argent.

Les surfaces effective S_{eff} des 4 échantillons sont regroupées dans le Tableau V-2 ci-dessous :

Échantillon	Diamètre de la section (nm)	Paramètre de forme de la section	S_{eff} (nm ²)	$S_{eff}^{1/2}$ (nm)
AuNRs_SC	22,4	2	394	19,9
AuNRs_SC@Ag20 μ L	28,6	2	522	22,8
AuNRs_SC@Ag60 μ L	40	4	955	30,9
AuNRs_SC@Ag300 μ L	63	6	2161	46,5

Tableau V-2 : Paramètres de forme et sections efficaces des AuNRs_SC@Ag étudiés ici.

En considérant pour grandeur caractéristique des AuNRs@Ag, non pas la surface effective S_{eff} elle-même mais sa racine carrée, qui a la dimension d'une longueur, on peut tracer les spectres en fonction de la vitesse pour aligner les modes de même nature. C'est ce qui est fait sur la Figure V-7 ci-dessous :

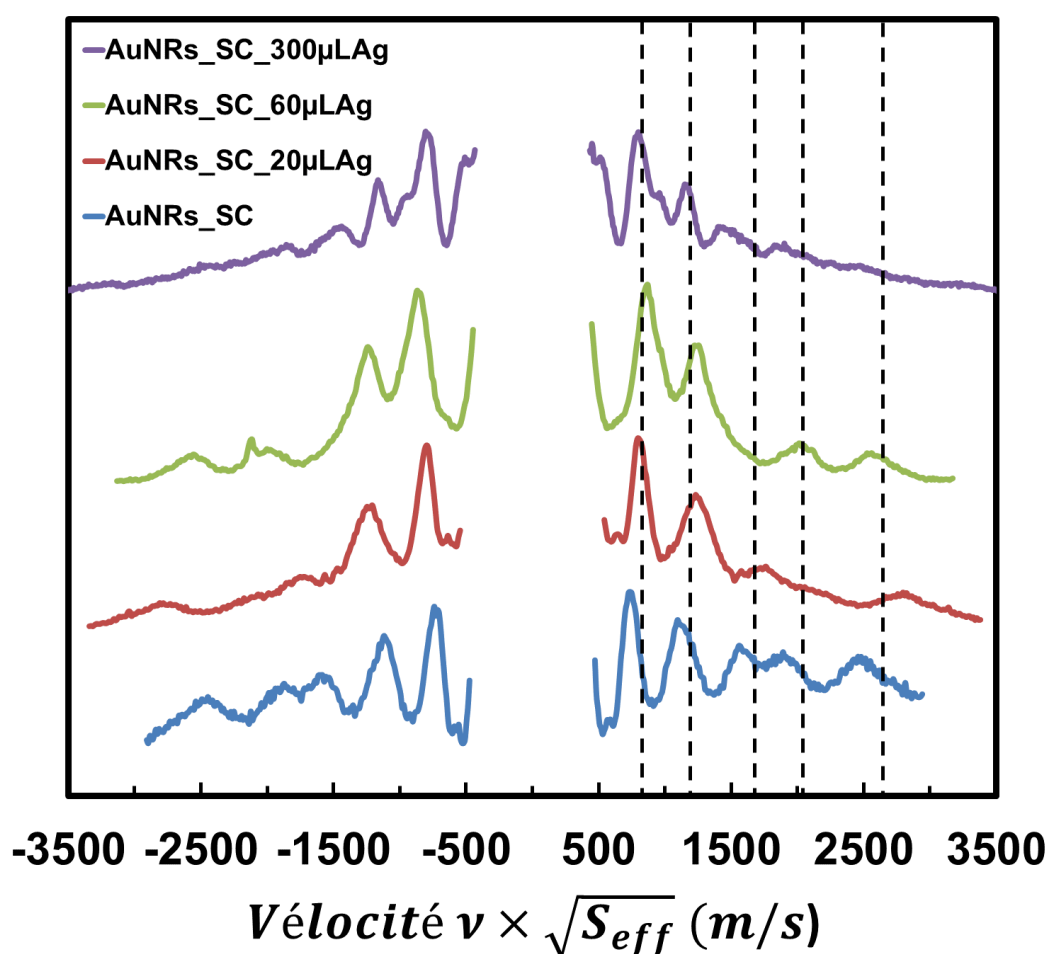


Figure V-7 Spectres LFRS Stokes/anti-Stokes des échantillons AuNRs_SC_AR=4, AuNRs_SC@Ag20 μ L, AuNRs_SC@Ag60 μ L et AuNRs_SC@Ag300 μ L (de bas en haut). La vitesse sur l'axe des abscisses correspond au produit du décalage en fréquence par la racine carrée de la surface efficace.

On constate que la procédure que nous appliquons pour normaliser les spectres LFRS des AuNRs_SC@Ag permet d'obtenir un alignement plutôt correct des deux bandes les plus intenses que nous attribuons à des modes B_{1g} et B_{2g} bien que ceux-ci soient légèrement décalés par rapport aux mêmes modes des AuNRs_SC. À plus haute vitesse, il est indéniable que notre méthode de normalisation faillit

à aligner les modes des AuNRs_SC@Ag. Il n'est pas exclu que la fréquence de ces modes montre aussi une dépendance envers la forme très changeante des particules dont nous cherchons à comparer les spectres et rendre, pour ces modes, une normalisation des spectres LFRS par la surface efficace obsolète. En effet, le passage d'un simple nanobâtonnet monométallique de section circulaire à un nano-objet bimétallique ayant la forme d'un cuboïde d'arêtes plus ou moins arrondies rassemble des changements de forme et de composition forcément loin d'être anodins. Comme on pouvait le prévoir, force est de constater que cette évolution simultanée de la forme et de la composition des AuNRs_SC@Ag étudiés ici complexifie grandement la recherche d'une quelconque grandeur caractéristique pouvant lier ces nano-objets entre eux.

V.5. Conclusions du Chapitre V

La synthèse d'AuNRs_SC@Ag est bien maîtrisée et les propriétés optiques de ces échantillons sont bien comprises. La signature d'une croissance épitaxiale d'Ag sur Au est visible par LFRS et une méthode de normalisation des spectres pour comparer les échantillons en alignant les modes a été tentée. La méthode présentée permet bien d'aligner les deux bandes les plus intenses attribuées à des modes B_{1g} et B_{2g} mais s'avère inefficace pour l'alignement des modes de vibration de plus haute fréquence des AuNRs_SC@Ag. Il en résulte donc la persistance de quelques zones d'ombre concernant l'attribution de ces modes. Il serait pertinent de faire plus de mesures en changeant la longueur d'onde d'excitation pour essayer de moduler la contribution du cœur ou de la coquille. Seuls les deux AuNRs_SC@Ag avec le plus d'argent ont pu donner des spectres enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, et aucun échantillon n'a donné de spectre exploitable avec la longueur d'onde de 473 nm. De telles mesures constituent une perspective intéressante dans le but de mieux prendre en compte le couplage acousto-plasmonique dans les nanoparticules plasmoniques de type cœur-coquille. Enfin, comme mentionné à la fin du Chapitre III, il est aujourd'hui impossible d'obtenir par synthèse un système AuNRs_SC@Ag où l'argent serait déposé de façon isotrope. On pourrait toutefois envisager de recouvrir des AuNRs_PT d'argent, mais cela n'a pas été réalisé, d'une part en raison des rendements catastrophiques des synthèses d'AuNRs_PT, d'autre part car typiquement la croissance d'Ag sur des AuNRs_PT a lieu non sur les faces latérales mais selon le grand axe des AuNRs_PT.¹⁴⁹

Conclusion générale

Les progrès en synthèse colloïdale de nanoparticules métalliques anisotropes (nanocubes, nanobâtonnets, nanoparticules cœur-coquille) nous ont permis de fabriquer des échantillons de qualité, dont les caractéristiques structurales ont motivé des études inédites en LFRS et en spectroscopie d'absorption UV-visible-NIR.

L'effet de la cristallinité et de la forme des nanocubes d'argent sur leurs vibrations acoustiques n'avait pas encore été mis clairement en évidence par des mesures LFRS. Si l'effet de forme reste discret sur les spectres LFRS, il est dévoilé de façon évidente par spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'influence de la structure cristalline des nanobâtonnets poly- et monocristallins sur les spectres LFRS est immédiate et claire. Un spectre LFRS de nanobâtonnets d'or permet de remonter au diamètre de la population de nanobâtonnets. Cette simple mesure permet de rendre un spectre d'absorption UV-visible-NIR d'une synthèse inconnue beaucoup plus loquace : on peut alors déterminer la présence d'impuretés et le rapport d'aspect avec précision, ainsi que déterminer si la largeur à mi-hauteur de la L-LSPR peut être utilisée pour juger de la distribution du rapport d'aspect. En revanche, aucune dépendance claire envers la longueur des nanobâtonnets ni leur rapport d'aspect n'a pu être mise en évidence en LFRS. Une perspective à cette étude serait d'obtenir des populations de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect variables mais de diamètre constant, en gardant des distributions de rapport d'aspect aussi fines que possible. Une telle étude est envisageable et demanderait une optimisation du protocole de synthèse des nanobâtonnets d'or.

Les nanobâtonnets d'or recouverts d'une couche d'argent épitaxiale se sont avérés être un système complexe à étudier, de par la présence de deux matériaux différents et de la forme différente du cœur et de la coquille. Leurs propriétés optiques ont été modélisées avec succès par DDA. La section transverse des AuNRs_SC@Ag a été modélisée avec succès par des courbes de Lamé. L'influence de la courbure des extrémités des AuNRs et de l'arrondi des arêtes de leur coquille d'argent cuboïdale sur les spectres d'absorption a pu être simulée par le biais du paramètre de forme des courbes de Lamé. Tout au long de cette thèse, les calculs DDA ont été effectués avec des courbes de Lamé, formes géométriques beaucoup plus simples à générer mathématiquement que les formes réelles des nanocristaux qui sont des formes de Wulff au facettage complexe. Le recours aux courbes de Lamé pour modéliser la forme des nano-objets étudiés s'est néanmoins avéré parfaitement adéquat en raison de la symétrie des formes rencontrées, d'une part, et de leurs facettes peu marquées, d'autre part. Enfin, même si l'attribution des modes haute fréquence n'est pas encore aboutie, il ressort des spectres LFRS de AuNRs_SC@Ag qu'ils sont compatibles avec une croissance épitaxiale de l'argent sur l'or.

Aucun des modes observés lors de cette thèse n'a pu être retrouvé parfaitement par le calcul. La prise en compte du couplage plasmon-vibration dans le calcul de spectres LFRS pourrait aider à l'attribution des modes observés, mais de tels calculs n'ont pour l'instant été effectués que sur des petites nanosphères d'or monocristallines.¹⁵⁰ De plus, les plasmons de surface localisés de nanoparticules au sein d'un assemblage sont couplés et différent du plasmon de surface localisé des nanoparticules en solution. On pourrait s'affranchir de ce couplage des plasmons de surface localisés entre eux en fabriquant des nanobâtonnets d'or monocristallins recouverts de silice. Une coquille assez épaisse de silice, qui est un isolant, devrait empêcher tout couplage entre les plasmons de surface localisés de particules voisines.

Pour conclure, cette thèse montre que la spectroscopie Raman basse fréquence et la spectroscopie d'absorption UV-visible-NIR sont complémentaires avec les microscopies électroniques pour caractériser une population de nanocristaux plasmoniques. Les nanocristaux dont on recueille le signal par LFRS sont bien plus nombreux que ceux étudiés sur une grille TEM, et la spectroscopie d'absorption UV-visible-NIR permet d'avoir des informations sur toutes les particules plasmoniques présentes en solution. La compréhension des systèmes modèles que nous avons étudiés ici ouvre la perspective d'utiliser la LFRS comme outil de caractérisation des paramètres structuraux de nanocristaux de formes plus complexes, tels que les nanocristaux hélicoïdaux synthétisés au laboratoire MONARIS.

Précisons qu'un travail mené en collaboration avec James K. Utterback (Institut des Nanosciences de Paris) visant à étudier l'anisotropie de transfert thermique au sein de supra-cristaux de nanobâtonnets d'or monocristallins de différents rapports d'aspect a été mené. Ce travail, qui sort du cadre strict de cette thèse, a donné lieu à la rédaction d'un article.¹⁵¹ La préparation de ces supra-cristaux de nanobâtonnets d'or monocristallins est brièvement présentée dans l'annexe D.

Annexes

A. Purification par floculation

Quand une solution colloïdale est composée de deux types de colloïdes, l'un gros et l'autre petit, les gros colloïdes auront tendance à se coller entre elles et à former des « floculats ». Ces structures sédimentent bien plus vite que les particules uniques qui les composent, à cause de leur masse plus élevée. Comme on l'a vu au Chapitre IV, les synthèses d'AuNRs sont polluées par la présence de nanocubes et de nanosphères. Ici, les gros colloïdes sont donc les AuNRs et les nanocubes. Les petits colloïdes sont des micelles de chlorure de benzyltriméthylhexadécylammonium (BDAC) dont le rayon est 2,4 nm. Les micelles et les AuNRs étant considérés indéformables, il existe un volume exclu autour de chaque AuNR où aucune micelle de BDAC ne peut s'aventurer. Le volume exclu d'un AuNR est donc délimité par la surface entre l'AuNR et une distance égale au rayon moyen d'une micelle : au sens strict, le volume exclu est le volume exclu au centre des micelles. Si deux AuNRs s'approchent jusqu'à recouvrir leur volume exclu, le résultat est une diminution du volume exclu total en solution. Cet effet crée une force entropique dite « de déplétion », qui tend à rapprocher les AuNRs entre eux. En effet, plus les gros colloïdes sont proches, plus les petits colloïdes ont d'espace disponible, ce qui augmente leur entropie translationnelle. Ces considérations sont illustrées sur la figure ci-dessous :

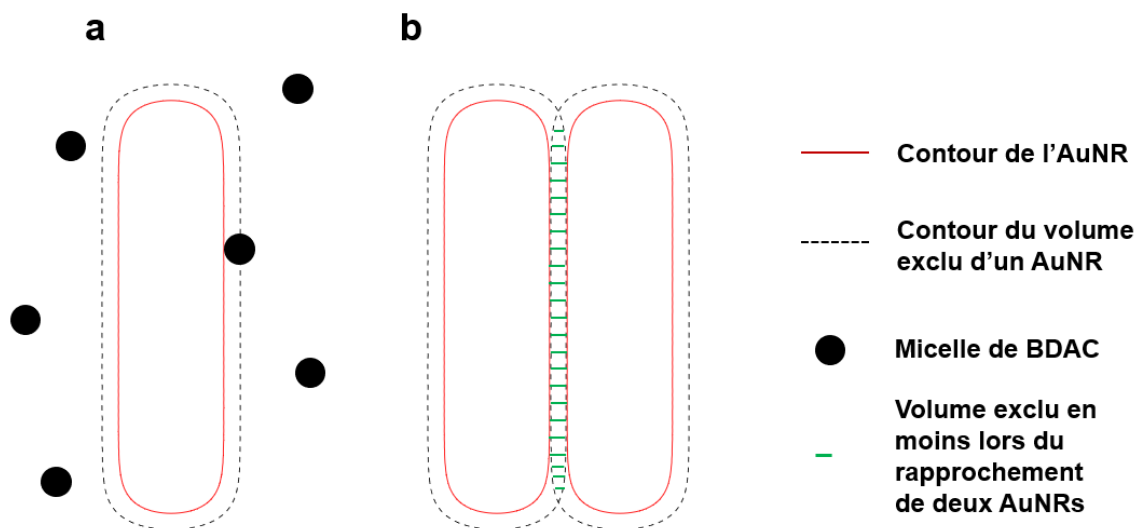


Figure A-1 (a) AuNRs entouré de son volume exclu et de micelles de BDAC. (b) Deux AuNRs dont les volumes exclus se recouvrent.

On peut montrer que potentiel d'interaction entre deux AuNRs ayant une aire de contact A donnée par :¹²⁹

$$U = -2r_m A \frac{(c - c^*) N_a k_B T}{n}$$

Où r_m est le rayon d'une micelle, c est la concentration en BDAC et c^* est sa concentration micellaire critique, n est le nombre d'agrégation, N_a est la constante d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzman et T la température.

On peut voir que plus l'aire de contact entre deux AuNRs est grande ou plus la concentration en surfactant est grande, plus le potentiel d'interaction est négatif et donc l'attraction favorable. Ici, les AuNRs flocculent avant les nanocubes car leur aire de contact est supérieure à l'aire de contact entre deux nanocubes.

Pour une aire de contact donnée, on peut donc augmenter la concentration en BDAC pour parvenir à faire flocculer une population d'AuNRs. Expérimentalement, on remarque qu'une solution concentrée d'AuNRs_SC floccule en moins de deux heures pour une concentration en BDAC de l'ordre de 160 mM. Pour les AuNRs_PT de dimensions similaires, aucun précipité n'est trouvé au fond du tube même après plusieurs jours. La raison est la suivante : les AuNRs_PT ont une aire de contact beaucoup plus faible (de l'ordre de 1350 nm² pour les deux échantillons étudiés) que l'aire de contact des AuNRs_SC étudiés ici (de l'ordre de 1850 nm²), car les AuNRs_PT sont beaucoup plus arrondis à leur extrémité que les AuNRs_SC. C'est pourquoi la flocculation d'AuNRs_PT est effectuée avec une concentration en BDAC de 280 mM.

Par solution concentrée, on entend une solution dont 5 μ L dilué dans 1 mL de CTAB (1 mM) dans une cuve en quartz d'1cm de chemin optique a une absorbance d'environ 0,8 au maximum de la bande L-LSPR.

B. Paramètres de synthèse d'AuNRs SC, d'AuNRs PT et AuNRs@Ag

Produits chimiques

Tetrachloroaurate d'hydrogène trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$), nitrate d'argent (AgNO_3 , Johnson Matthey, 99%), borohydrure de sodium (NaBH_4 , Acros Organics, 99%), bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$, lot number 102642390), chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC, Sigma-Aldrich, 25% wt. % in water) chlorure de benzyldiméthylhexadécylammonium (BDAC, Sigma-Aldrich, 97%), oléate de sodium (NaOL, TCI, 97%), acide L-ascorbique (Sigma-Aldrich, 99%), hydroquinone (HQ, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), acide chlorhydrique (HCl, 37 wt. % in water, Carlo Erba). Tous les produits sont utilisés comme reçus. De l'eau Milli-Q a été utilisée dans toutes les synthèses et solutions mères (résistivité de $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante).

Paramètres de synthèse d'AuNRs_SC par le protocole de Murray¹⁵²

Le protocole pour fabriquer les germes a été suivi à la lettre et est robuste. Tous les germes fabriqués sont stables pendant quelques heures, et donnent systématiquement des AuNRs_SC après croissance. Les paramètres de croissance utilisés sont inspirés du protocole de Murray mais toutes les quantités sont divisées par 25 pour limiter les coûts. Enfin, les paramètres de croissance ont pu être changés par rapport au protocole publié. Les paramètres de croissance des échantillons étudiés lors de cette thèse sont donc regroupés dans le Tableau B-1 ci-dessous :

AR	CTAB (mg)	NaOL (mg)	H ₂ O (mL)	AgNO ₃ (4 mM)	HAuCl ₄ (10 mM)	HCl	AA (64 mM)	Germes (μL)	Floculation BDAC
2,3	360	62	18	1,05 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	160 mM
2,6	360	45	18	0,35 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	Sans objet
2,9	360	55	18	1,05 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	160 mM
3,1	360	45	18	0,9 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	160 mM
3.6	360	52	18	0,95 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	160 mM
4	360	45	18	1,05 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	160 mM
4,3	360	45	18	1,05 mL	1 mL	60 μL	50 μL	20 μL	160 mM
5.5	360	45	18	1,05 mL	1 mL	100 μL	50 μL	20 μL	160 mM
6.8	360	45	18	1,05 mL	1 mL	210 μL	50 μL	20 μL	160 mM

Tableau B-1 : Paramètre de croissance d'AuNRs_SC

Paramètres de synthèse d'AuNRs_SC par le protocole de Zubarev¹¹⁴

AR	CTAB (mg)	H ₂ O (mL)	AgNO ₃ (10 mM)	HAuCl ₄ (10 mM)	HQ (10 mM)	Germes (μL)	Floculation BDAC
4,15	720	36	300 μL	2 mL	2 mL	640 μL	Sans objet

Tableau B-2 : Paramètres de croissance utilisé pour fabriquer des AuNRs_SC selon le protocole de Zubarev.

Le rendement de forme de cette synthèse est correct mais la distribution en AR est grande comme mentionné au chapitre IV.

Paramètres de synthèse d'AuNRs_PT par le protocole de Liz-Marzán¹³¹

Le protocole a été suivi sans modification, si ce n'est que la seule synthèse de germes PT ayant donné un rendement d'AuNRs PT supérieur à 40% a été vieillie sans agitation pendant 2h (non reproductible). Enfin les synthèses ont été purifiées par floculation dans le BDAC.

AR	CTAB (200mM)	H ₂ O (mL)	CTAC (25% wt. % in water)	HAuCl ₄ (10 mM)	AA (100 mM)	Germes	Floculation BDAC
3	1 mL	7	5 mL	1 mL	50 μL	200 μL	280 mM
4	1 mL	7	5 mL	1 mL	42 μL	200 μL	280 mM

Tableau B-3 : Paramètres de croissance utilisés pour fabriquer des AuNRs_PT.

Contrairement aux auteurs, nous n'avons pas observé de différence drastique entre l'utilisation d'une solution de croissance avec [CTAB]=1 mM ou [CTAB]=2 mM.

Paramètres de synthèse d'AuNRs@Ag SC⁹⁷

La solution stock d'AuNRs_SC_AR=4 utilisés ici comme germes est très concentrée. 5 μL de cette solution diluée dans 1 mL de CTAB (1 mM) dans une cuve en quartz d'1 cm de chemin optique a une absorbance d'environ 0,8 au maximum de la bande L-LSPR.

AR	CTAC (100 mM)	H ₂ O (mL)	AgNO ₃ (10 mM)	AA (10 mM)	AuNRs SC
3,3	1 mL	4	20 μL	20 μL	50 μL
2,5	1 mL	4	60 μL	20 μL	50 μL
1,7	1 mL	4	300 μL	20 μL	50 μL

Tableau -B-4 : Paramètres de croissance d'AuNRs_SC@Ag.

C. Principe de fonctionnement du tandem Fabry-Pérot

Comparaison des ordres de grandeurs Raman / Brillouin

Un spectre Raman de molécules est typiquement enregistré entre 100 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} et seulement sur la partie Stokes. Par exemple, pour une longueur d'onde d'excitation de 633 nm , un mode d'élongation C=O à 1720 cm^{-1} correspond à un photon diffusé inélastiquement d'une longueur d'onde de $710,3 \text{ nm}$. Si la résolution est de 2 cm^{-1} , le point suivant est enregistré à 1722 cm^{-1} et correspond à un photon de longueur d'onde égale à $710,4 \text{ nm}$. Un spectromètre Raman doit donc pouvoir séparer des longueurs d'onde espacées de $0,1 \text{ nm}$. Cela est possible avec un simple réseau et c'est la stratégie employée par les dispositifs commerciaux.

Un spectre Brillouin est typiquement enregistré entre $\pm 30 \text{ GHz}$. Par exemple, pour une longueur d'onde d'excitation de 633 nm , une bande centrée à 15 GHz correspond à un photon diffusé inélastiquement d'une longueur d'onde de $633,0200 \text{ nm}$. Si la résolution est de $0,1 \text{ GHz}$, le prochain point est enregistré à $15,1 \text{ GHz}$ et correspond à un photon de longueur d'onde égale à $633,0201 \text{ nm}$. Enregistrer un spectre Brillouin demande de respecter deux contraintes : séparer des longueurs d'onde très proches de la raie élastique (**haut contraste**) et séparer des longueurs d'onde très proches entre elles (**haute finesse**). Le spectromètre Brillouin développé par Sandercock satisfait ces deux exigences.³³

Spectromètre à haute finesse

Le spectromètre Brillouin de seconde génération est composé de deux interféromètres Fabry-Pérot placés en série et d'espacement inter-miroirs légèrement différents. Le coefficient de transmission T d'un étalon Fabry-Pérot de coefficient de réflectivité R à la longueur d'onde λ et d'espacement inter-miroirs L_1 est de :

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

Où $\tau_0 < 1$ représente la transmission maximum du système, limitée par les pertes.

La transmission de l'étalon est maximisée pour les espacements inter-miroirs L_1 qui vérifient :

$$L_1 = p \frac{\lambda_p}{2} \text{ avec } p \in \mathbb{N}^*$$

La figure ci-dessous illustre la transmission des ordres p et $p + 1$:

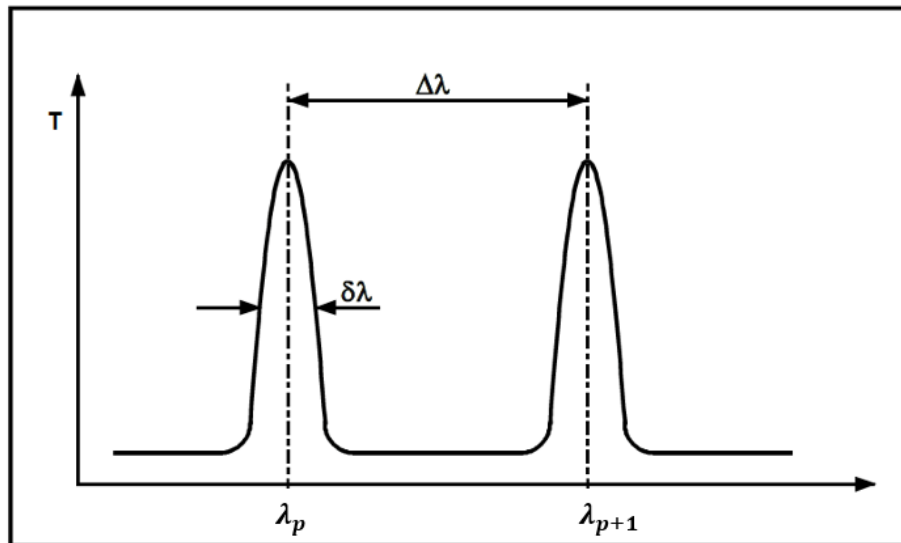


Figure C-1 Transmission en fonction de la longueur d'onde des ordres p et $p+1$ par une cavité Fabry-Pérot

La transmission est aussi une fonction croissante de la finesse F , qui reflète le facteur de qualité de la cavité et est une fonction croissante du coefficient de réflectivité R des miroirs :

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}$$

Où $\Delta\lambda$ est l'intervalle spectral libre et $\delta\lambda$ est la largeur de deux pics d'ordres successifs. Plus la finesse est élevée, plus les raies transmises par l'interféromètre seront fines par rapport à l'intervalle spectral libre. Ici, les miroirs ont un coefficient de réflectivité d'environ 0,95 aux trois longueurs d'onde de travail possible (473 nm, 532 nm et [620-640 nm]) soit une finesse de 61.

L'espace inter-miroir L_1 peut être scanné pour balayer l'intervalle spectral libre $\Delta\nu$ en fréquence et utiliser l'étalon comme un spectromètre, car :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L_1}$$

Toutefois, on ne pourra détecter que des longueurs d'onde comprises dans $\Delta\lambda$ (entre $\pm \frac{\Delta\lambda}{2}$) car scanner au-delà de l'intervalle spectral libre conduit invariablement au recouvrement des ordres successifs : le spectre devient impossible à interpréter. Comment peut-on alors changer l'intervalle spectral libre pour étudier par exemple des bandes à plus haute fréquence ? On peut voir qu'on peut augmenter $\Delta\lambda$ en diminuant L_1 , mais au détriment de la résolution $\delta\lambda$. Afin de garder des spectres avec la même résolution et sans souffrir du recouvrement des ordres supérieurs, Sandercock a mis au point le système tandem Fabry-Pérot : au lieu de scanner un seul étalon, deux étalons FP1 et FP2 d'espace inter-miroir

légèrement différents L_1 et L_2 avec $L_2 = 0,95L_1$ sont scannés de façon synchrone. Ainsi, la longueur d'onde transmise doit satisfaire simultanément $L_1 = p \frac{\lambda}{2}$ et $L_2 = q \frac{\lambda}{2}$ où p et q sont des entiers. Les autres ordres ne coïncident plus et ne transmettent que des pics d'intensité très faible appelés « ghosts ».

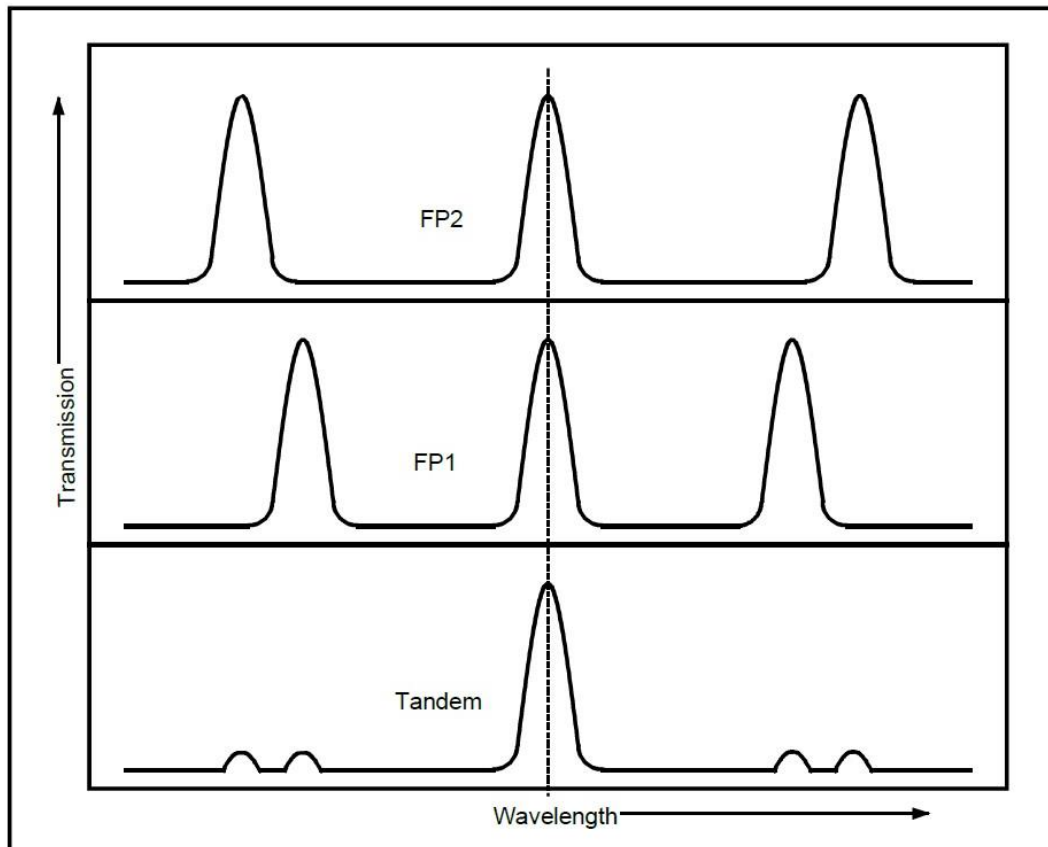


Figure C-2 Illustration de l'effet tandem : seuls les ordres en coïncidence sont transmis dans la configuration tandem. Les ordres plus élevés apparaissent avec une faible transmission, appelés « ghosts »

Lors de l'acquisition d'un spectre, la raie élastique est éliminée pour ne pas éblouir le détecteur. Un obturateur mécanique est fermé lorsque l'interféromètre balaie la longueur d'onde élastique. Un système d'obturateurs similaire existe pour supprimer les « ghosts » de deuxième et troisième ordre qui peuvent être intenses.

Spectromètre à haut contraste

Enregistrer un spectre Brillouin demande un très haut contraste, car le signal Brillouin est intrinsèquement faible par rapport au signal élastique : $\frac{I_{\text{élastique}}}{I_{\text{Brillouin}}} \approx 10^{10}$. Le contraste d'une cavité

Fabry-Pérot de coefficient de réflectivité R est $C = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2$ soit de l'ordre de 10^3 pour $R = 0,95$. Ce contraste largement insuffisant pour une seule cavité est grandement amélioré par le fait que la lumière fait 6 passages (3 à travers chaque cavité), et par l'existence (i) d'un dispositif anti-retour utilisant des

optiques quart-d'onde et (ii) d'un filtre spatial pour décorréler les deux étalons. D'après le fabricant, un contraste de l'ordre de 10^{15} peut être atteint.

Pour plus de détails sur le fonctionnement de l'interféromètre, le lecteur peut se référer au manuel d'utilisation¹⁵³ ou à la référence.¹⁵⁴

Pour plus de clarté, le montage expérimental et la préparation typique d'un échantillon sont schématisés sur la Figure C-3 ci-dessous :

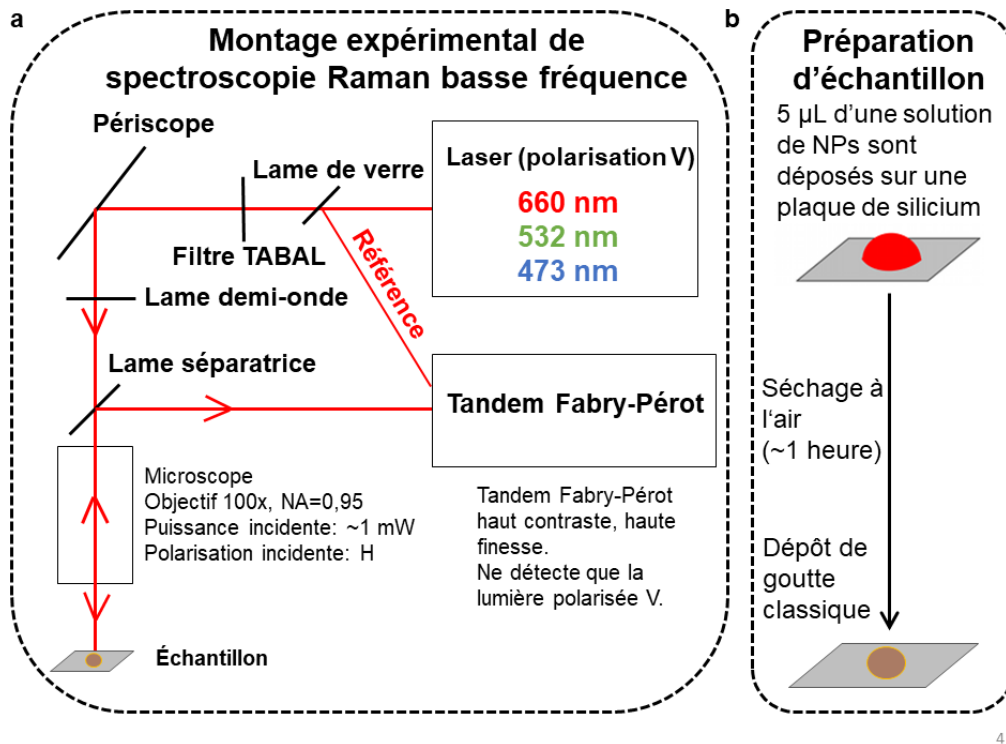


Figure C-3 (a) Schéma du montage expérimental du spectromètre Brillouin. La lame de verre envoie une faible portion du faisceau laser vers le spectromètre sans passer par l'échantillon pour servir de référence. Le filtre en température TABAL sert à filtrer les raies parasites du laser qui peuvent avoir une intensité importante lors de l'étude d'un échantillon réfléchissant. (b) Schéma de la préparation d'un dépôt de goutte typique avant d'être étudié en spectroscopie Raman basse fréquence.

D. Auto-organisation de nanobâtonnets d'or à grande distance

Une goutte de solution colloïdale concentrée d'AuNRs_SC en solution aqueuse de CTAB (1 mM) laissée à l'air s'évapore en moins d'une heure et laisse un dépôt de goutte classique avec une bordure externe contenant plus d'AuNRs_SC que le reste du dépôt. Aucun assemblage orienté d'AuNR_SC (SC, pour Supra-Cristal) plus grand que $100 \mu\text{m}^2$ n'a pu être décelé dans de tels dépôts.

Une goutte de solution colloïdale concentrée d'AuNRs_SC en solution aqueuse de CTAB (1 mM) qui s'évapore à l'air en environnement humide prendra quelques heures à s'évaporer. Des structures très caractéristiques apparaissent dans la bordure externe du dépôt : il s'agit de supra-cristaux orientés d'AuNRs_SC auto-assemblés à grande distance (plus de $1000 \mu\text{m}^2$ pour les plus grands). Les supra-cristaux ainsi obtenus se sont avérés être des échantillons adaptés à l'étude de l'anisotropie de transfert thermique dans des SCs d'AuNRs_SC.¹⁵¹

La Figure D-1 ci-dessous illustre ces considérations, avec à l'appui des images de microscopie optique d'échantillons obtenus en évaporation lente ou rapide.

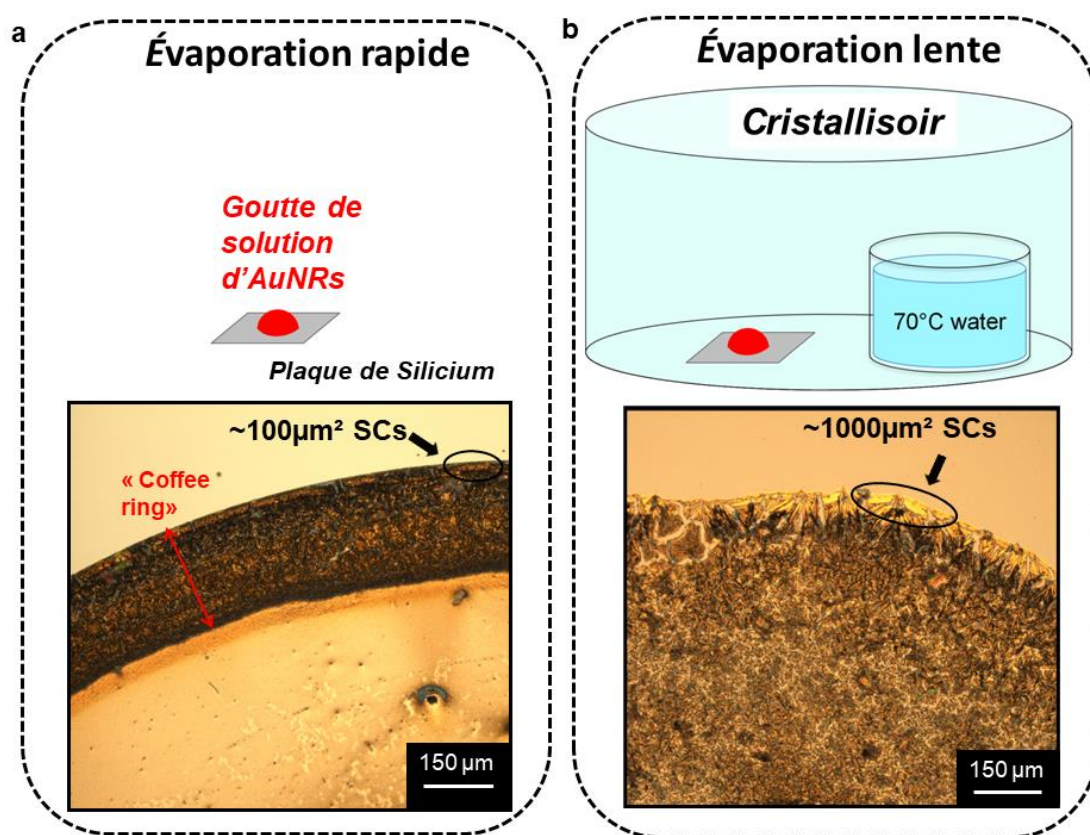


Figure D-1 (a) Schéma du montage d'évaporation « rapide » et image optique ($\times 100$) d'un dépôt. (b) Schéma du montage d'évaporation « lente » et image optique ($\times 100$) d'un dépôt.

La Figure D-2 ci-dessous montre les détails de la bordure d'un dépôt d'AuNRs_SC obtenu par évaporation rapide. Comme on peut le voir, les AuNRs_SC ne sont pas organisés à grande distance.

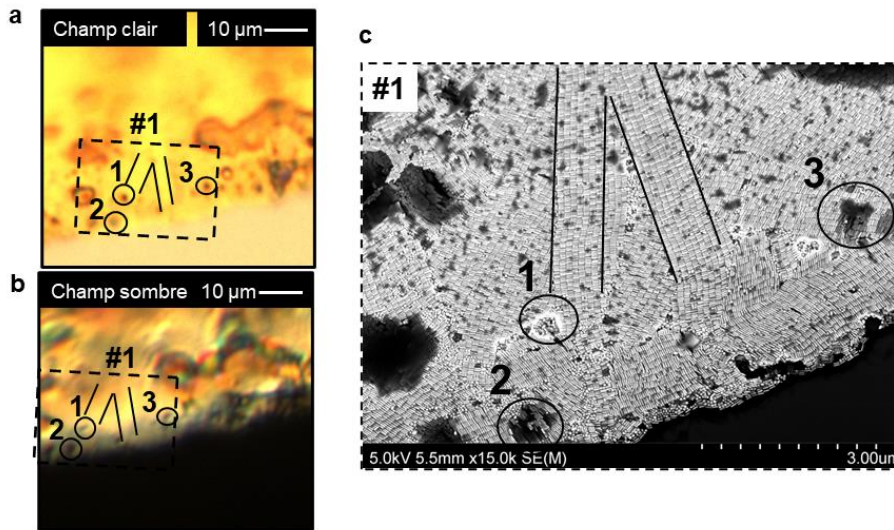


Figure D-2 (a) Images optiques ($\times 1000$) en champ clair et (b) en champ sombre du bord d'un dépôt de goutte en évaporation « rapide ». (c) Images SEM-FEG de la zone #1 repérée sur les images optiques. Des structures reconnaissables sur les images optiques et SEM sont indiquées par des cercles et des traits noirs.

En revanche, après évaporation en milieu humide, de grands SCs peuvent être facilement repérés au microscope optique et ensuite au SEM-FEG comme le montre la Figure D-3 ci-dessous :

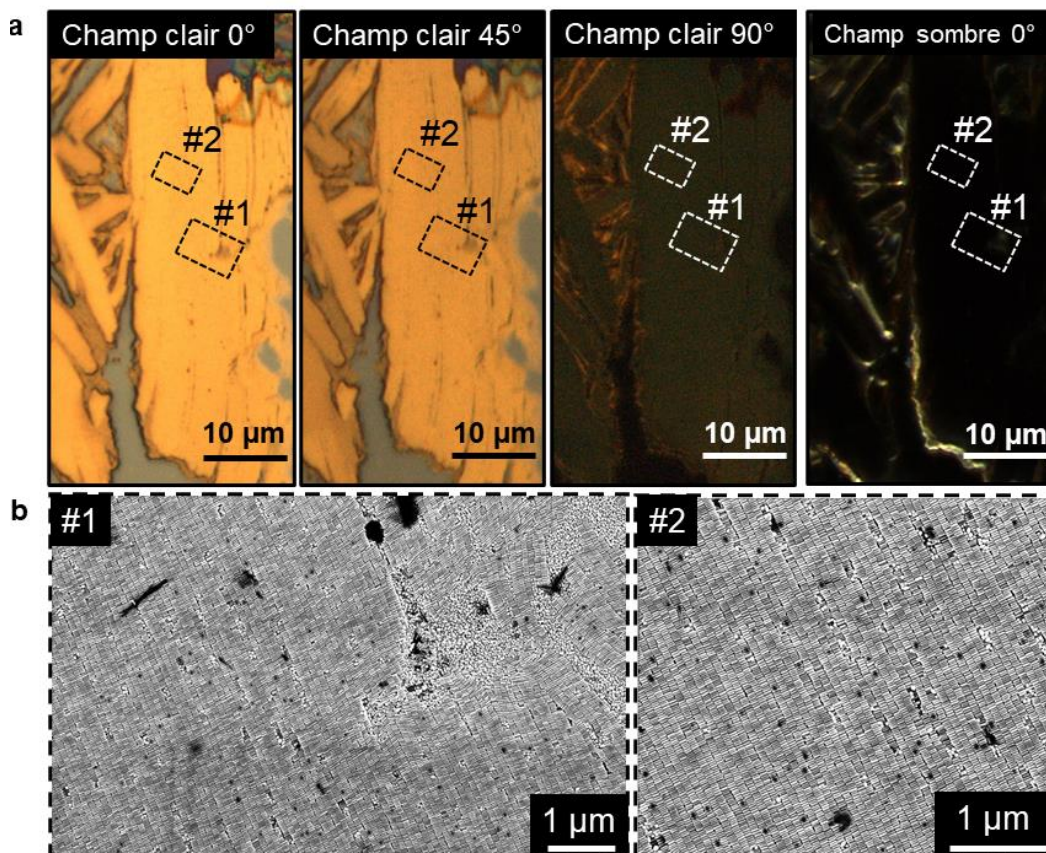


Figure D-3 (a) Images en microscopie optique polarisée (angle entre polariseur et analyseur, de gauche à droite : 0° , 45° et 90° , grandissement $\times 1000$) et champ sombre (4^{ème} image à droite) d'un supra-cristal d'AuNRs_SC. (b) Images SEM-FEG des zones #1 et #2 repérées sur les images optiques.

Références bibliographiques

- (1) Grisel, R.; Weststrate, K.-J.; Gluhoi, A.; Nieuwenhuys, B. E. Catalysis by Gold Nanoparticles. *Gold Bull* **2002**, *35* (2), 39–45. <https://doi.org/10.1007/BF03214836>.
- (2) Stiles, P. L.; Dieringer, J. A.; Shah, N. C.; Duynes, R. P. V. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2008**, *1* (Volume 1, 2008), 601–626. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814>.
- (3) Homola, J. Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Anal Bioanal Chem* **2003**, *377* (3), 528–539. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2101-0>.
- (4) Lamb, H. On the Vibrations of an Elastic Sphere. *Proceedings of the London Mathematical Society* **1881**, *s1-13* (1), 189–212. <https://doi.org/10.1112/plms/s1-13.1.189>.
- (5) Duval, E. Far-Infrared and Raman Vibrational Transitions of a Solid Sphere: Selection Rules. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (9), 5795–5797. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.5795>.
- (6) Polli, D.; Lisiecki, I.; Portalès, H.; Cerullo, G.; Pileni, M.-P. Low Sensitivity of Acoustic Breathing Mode Frequency in Co Nanocrystals upon Change in Nanocrystallinity. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 5785–5791. <https://doi.org/10.1021/nn201468h>.
- (7) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Resonant Raman Scattering by Breathing Modes of Metal Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (8), 3444–3447. <https://doi.org/10.1063/1.1396817>.
- (8) Duval, E.; Boukenter, A.; Champagnon, B. Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56* (19), 2052–2055. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2052>.
- (9) Portalès, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Yang, P.; Sirotkin, S.; Duval, E.; Mermet, A.; Pileni, M.-P. Crystallinity Dependence of the Plasmon Resonant Raman Scattering by Anisotropic Gold Nanocrystals. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3489–3497. <https://doi.org/10.1021/nn1005446>.
- (10) Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Adichtchev, S.; Murray, D. B.; Mermet, A.; Duval, E.; Pileni, M.-P. Probing Atomic Ordering and Multiple Twinning in Metal Nanocrystals through Their Vibrations. *PNAS* **2008**, *105* (39), 14784–14789. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803748105>.
- (11) Bachelier, G.; Mlayah, A. Surface Plasmon Mediated Raman Scattering in Metal Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (20), 205408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.205408>.
- (12) Pyykko, P.; Desclaux, J. P. Relativity and the Periodic System of Elements. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12* (8), 276–281. <https://doi.org/10.1021/ar50140a002>.
- (13) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- (14) Phillip, H. R.; Taft, E. A. Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (5A), A1445–A1448. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.A1445>.
- (15) Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer: New York, 2007.
- (16) Fox, M. *Optical Properties of Solids*, 2 ed., (with corr.); Oxford master series in physics Condensed matter physics; Oxford Univ. Press: Oxford, 2012.
- (17) Sellmeier, W. Ueber Die Durch Die Aetherschwingungen Erregten Mitschwingungen Der Körpertheilchen Und Deren Rückwirkung Auf Die Ersteren, Besonders Zur Erklärung Der Dispersion Und Ihrer Anomalien. *Annalen der Physik* **1872**, *223* (11), 386–403. <https://doi.org/10.1002/andp.18722231105>.
- (18) Peña-Rodríguez, O. Modelling the Dielectric Function of Au-Ag Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *694*, 857–863. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.086>.
- (19) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology. *Gold Bull* **2007**, *40* (4), 270–277. <https://doi.org/10.1007/BF03215599>.
- (20) Bohren; Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527618156>.
- (21) Draine, B. T.; Flatau, P. J. Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations. *J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA* **1994**, *11* (4), 1491–1499. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.11.001491>.

- (22) Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 Nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11098–11105. <https://doi.org/10.1021/la201938u>.
- (23) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- (24) Slistan-Grijalva, A.; Herrera-Urbina, R.; Rivas-Silva, J. F.; Ávalos-Borja, M.; Castellón-Barraza, F. F.; Posada-Amarillas, A. Classical Theoretical Characterization of the Surface Plasmon Absorption Band for Silver Spherical Nanoparticles Suspended in Water and Ethylene Glycol. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2005**, *27* (1), 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.10.014>.
- (25) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. Reversing the Size-Dependence of Surface Plasmon Resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107* (33), 14530–14534. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>.
- (26) Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M.; Iati, M. A. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29* (20), 203002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>.
- (27) Voisin, C.; Del Fatti, N.; Christofilos, D.; Vallée, F. Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (12), 2264–2280. <https://doi.org/10.1021/jp0038153>.
- (28) Coronado, E. A.; Schatz, G. C. Surface Plasmon Broadening for Arbitrary Shape Nanoparticles: A Geometrical Probability Approach. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119* (7), 3926–3934. <https://doi.org/10.1063/1.1587686>.
- (29) Lee, S.; Portalès, H.; Walls, M.; Beaunier, P.; Goubet, N.; Tremblay, B.; Margueritat, J.; Saviot, L.; Courty, A. Versatile and Robust Synthesis Process for the Fine Control of the Chemical Composition and Core-Crystallinity of Spherical Core-Shell Au@Ag Nanoparticles. *Nanotechnology* **2020**, *32* (9), 095604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc450>.
- (30) Hu, M.; Novo, C.; Funston, A.; Wang, H.; Staleva, H.; Zou, S.; Mulvaney, P.; Xia, Y.; V. Hartland, G. Dark-Field Microscopy Studies of Single Metal Nanoparticles : Understanding the Factors That Influence the Linewidth of the Localized Surface Plasmon Resonance. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (17), 1949–1960. <https://doi.org/10.1039/B714759G>.
- (31) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, eight edition.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005.
- (32) Neil W. Ashcroft; N. David Mermin. *Solid State Physics*, 1976.
- (33) Mock, R.; Hillebrands, B.; Sandercock, R. Construction and Performance of a Brillouin Scattering Set-up Using a Triple-Pass Tandem Fabry-Perot Interferometer. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1987**, *20* (6), 656. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/20/6/017>.
- (34) Portales, H. Étude Par Diffusion Raman de Nanoparticules Métalliques En Matrice Diélectrique Amorphe. PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2001. <http://www.theses.fr/2001LYO10243>.
- (35) *Brillouin study of acoustic phonon confinement in GeO2 nanocubes: Applied Physics Letters: Vol 91, No 9*. <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2777174> (accessed 2022-04-08).
- (36) Landau; Lifshitz. *Theory Oof Elasticity*, 1970.
- (37) Bachelier, G. Propriétés Optiques de Nano-Structures Métalliques et Semi-Conductrices. PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2004. <http://www.theses.fr/2004TOU30170>.
- (38) Montagna, M.; Dusi, R. Raman Scattering from Small Spherical Particles. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (14), 10080–10089. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10080>.
- (39) Girard, A. Étude Du Confinement Acoustique Dans Des Nano-Structures Métalliques et Semiconductrices Par Diffusion Raman Basse Fréquence. PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2016. <http://www.theses.fr/2016LYSE1106/document>.
- (40) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Resonant Raman Scattering by Breathing Modes of Metal Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (8), 3444–3447. <https://doi.org/10.1063/1.1396817>.
- (41) Ahmed, A.; Pelton, M.; Guest, J. R. Understanding How Acoustic Vibrations Modulate the Optical Response of Plasmonic Metal Nanoparticles. *ACS Nano* **2017**, *11* (9), 9360–9369. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04789>.

- (42) Girard, A.; Gehan, H.; Crut, A.; Mermet, A.; Saviot, L.; Margueritat, J. Mechanical Coupling in Gold Nanoparticles Supermolecules Revealed by Plasmon-Enhanced Ultralow Frequency Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2016**, *16* (6), 3843–3849. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01314>.
- (43) Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Adichtchev, S.; Murray, D. B.; Mermet, A.; Duval, E.; Pileni, M.-P. Probing Atomic Ordering and Multiple Twinning in Metal Nanocrystals through Their Vibrations. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105* (39), 14784–14789. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803748105>.
- (44) Girard, A.; Gehan, H.; Mermet, A.; Bonnet, C.; Lermé, J.; Berthelot, A.; Cottancin, E.; Crut, A.; Margueritat, J. Acoustic Mode Hybridization in a Single Dimer of Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2018**, *18* (6), 3800–3806. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01072>.
- (45) Goubet, N. Nano et supracristaux d'or: sur l'influence de la nanocristallinité.
- (46) Portalès, H.; Goubet, N.; Sirotkin, S.; Duval, E.; Mermet, A.; Albouy, P.-A.; Pileni, M.-P. Crystallinity Segregation upon Selective Self-Assembling of Gold Colloidal Single Nanocrystals. *Nano Lett.* **2012**, *12* (10), 5292–5298. <https://doi.org/10.1021/nl3029009>.
- (47) Sánchez-Iglesias, A.; Winckelmans, N.; Altantzis, T.; Bals, S.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. High-Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Gold Nanoparticles through Thermally Induced Seed Twinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 107–110. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>.
- (48) Gole, A.; Murphy, C. J. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (19), 3633–3640. <https://doi.org/10.1021/cm0492336>.
- (49) Xia, Y.; Xia, X.; Peng, H.-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (25), 7947–7966. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04641>.
- (50) Zener, C. M.; Siegel, S. Elasticity and Anelasticity of Metals.
- (51) Saviot, L.; Murray, D. B. Acoustic Vibrations of Anisotropic Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (21), 214101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.214101>.
- (52) Visscher, W. M.; Migliori, A.; Bell, T. M.; Reinert, R. A. On the Normal Modes of Free Vibration of Inhomogeneous and Anisotropic Elastic Objects. *The Journal of the Acoustical Society of America* **1991**, *90* (4), 2154–2162. <https://doi.org/10.1121/1.401643>.
- (53) Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*; Zsigmondy, R., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1912; pp 387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- (54) Borchert, H.; Shevchenko, E. V.; Robert, A.; Mekis, I.; Kornowski, A.; Grübel, G.; Weller, H. Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles. *Langmuir* **2005**, *21* (5), 1931–1936. <https://doi.org/10.1021/la0477183>.
- (55) Rycenga, M.; Cogley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3669–3712. <https://doi.org/10.1021/cr100275d>.
- (56) Moskovits, M. Surface-Enhanced Spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57* (3), 783–826. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>.
- (57) McLellan, J. M.; Siekkinen, A.; Chen, J.; Xia, Y. Comparison of the Surface-Enhanced Raman Scattering on Sharp and Truncated Silver Nanocubes. *Chemical Physics Letters* **2006**, *427* (1–3), 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.111>.
- (58) Christopher, P.; Linic, S. Shape- and Size-Specific Chemistry of Ag Nanostructures in Catalytic Ethylene Epoxidation. *ChemCatChem* **2010**, *2* (1), 78–83. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900231>.
- (59) Rajendiran, R.; Seelam, P. K.; Patchaiyappan, A.; Balla, P.; Shankar, H.; Ravi, B.; Perupogu, V.; Lassi, U. Morphologically Tailored Facet Dependent Silver Nanoparticles Supported α -Al₂O₃ Catalysts for Chemoselective Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *451*, 138507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138507>.
- (60) Fan, Y.; Girard, A.; Waals, M.; Salzemann, C.; Courty, A. Ag@Pt Core–Shell Nanoparticles for Plasmonic Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6* (2), 1193–1202. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04767>.

- (61) Pawlik, V.; Zhou, S.; Zhou, S.; Qin, D.; Xia, Y. Silver Nanocubes: From Serendipity to Mechanistic Understanding, Rational Synthesis, and Niche Applications. *Chem. Mater.* **2023**, *35* (9), 3427–3449. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00472>.
- (62) Wiley, B.; Herricks, T.; Sun, Y.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons. *Nano Lett.* **2004**, *4* (9), 1733–1739. <https://doi.org/10.1021/nl048912c>.
- (63) Chen, Z.; Balankura, T.; Fichthorn, K. A.; Rioux, R. M. Revisiting the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Role of Chloride in Nanocube Formation. *ACS Nano* **2019**, *13* (2), 1849–1860. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08019>.
- (64) Im, S. H.; Lee, Y. T.; Wiley, B.; Xia, Y. Large-Scale Synthesis of Silver Nanocubes: The Role of HCl in Promoting Cube Perfection and Monodispersity. *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, *44* (14), 2154–2157. <https://doi.org/10.1002/anie.200462208>.
- (65) Siekkinen, A. R.; McLellan, J. M.; Chen, J.; Xia, Y. Rapid Synthesis of Small Silver Nanocubes by Mediating Polyol Reduction with a Trace Amount of Sodium Sulfide or Sodium Hydrosulfide. *Chem Phys Lett* **2006**, *432* (4–6), 491–496. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.095>.
- (66) Skrabalak, S. E.; Au, L.; Li, X.; Xia, Y. Facile Synthesis of Ag Nanocubes and Au Nanocages. *Nat Protoc* **2007**, *2* (9), 2182–2190. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.326>.
- (67) Zhang, Q.; Cobley, C.; Au, L.; McKiernan, M.; Schwartz, A.; Wen, L.-P.; Chen, J.; Xia, Y. Production of Ag Nanocubes on a Scale of 0.1 g per Batch by Protecting the NaHS-Mediated Polyol Synthesis with Argon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (9), 2044–2048. <https://doi.org/10.1021/am900400a>.
- (68) Zhang, Q.; Li, W.; Wen, L.-P.; Chen, J.; Xia, Y. Facile Synthesis of Ag Nanocubes of 30 to 70 Nm in Edge Length with CF₃COOAg as a Precursor. *Chemistry* **2010**, *16* (33), 10234–10239. <https://doi.org/10.1002/chem.201000341>.
- (69) Bronchy, M. Développement d'une Formulation à Base de Nanocubes d'argent Pour l'interconnexion de Composants Électroniques Par Frittage Basse Température. PhD Thesis, Bordeaux, 2021. <http://www.theses.fr/2021BORD0144/document>.
- (70) Capitaine, A. Building High Performance Materials for Solar Cells from Cubic Nanobricks. PhD Thesis, 2023. <http://www.theses.fr/2023AIXM0027/document>.
- (71) Chang, S.; Chen, K.; Hua, Q.; Ma, Y.; Huang, W. Evidence for the Growth Mechanisms of Silver Nanocubes and Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 7979–7986. <https://doi.org/10.1021/jp2010088>.
- (72) Zhou, S.; Li, J.; Gilroy, K. D.; Tao, J.; Zhu, C.; Yang, X.; Sun, X.; Xia, Y. Facile Synthesis of Silver Nanocubes with Sharp Corners and Edges in an Aqueous Solution. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 9861–9870. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05776>.
- (73) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species. *Langmuir* **2005**, *21* (18), 8077–8080. <https://doi.org/10.1021/la050887i>.
- (74) Polavarapu, L.; Liz-Marzán, L. M. Growth and Galvanic Replacement of Silver Nanocubes in Organic Media. *Nanoscale* **2013**, *5* (10), 4355–4361. <https://doi.org/10.1039/C3NR01244A>.
- (75) Lin, Z.-W.; Tsao, Y.-C.; Yang, M.-Y.; Huang, M. H. Seed-Mediated Growth of Silver Nanocubes in Aqueous Solution with Tunable Size and Their Conversion to Au Nanocages with Efficient Photothermal Property. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (7), 2326–2332. <https://doi.org/10.1002/chem.201504303>.
- (76) Bronchy, M.; Souriau, J.-C.; Heintz, J.-M.; Feautrier, C.; Henry, D.; Duguet, E.; Mendizabal, L.; Simon, G.; Treguer-Delapierre, M. Low-Temperature Silver Sintering by Colloidal Approach. In *2020 IEEE 8th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC)*; IEEE: Tønsberg, Vestfold, Norway, 2020; pp 1–5. <https://doi.org/10.1109/ESTC48849.2020.9229830>.
- (77) Bastús, N. G.; Merkoçi, F.; Piella, J.; Puntès, V. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 Nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 2836–2846. <https://doi.org/10.1021/cm500316k>.
- (78) Tang, Y.; Ouyang, M. Tailoring Properties and Functionalities of Metal Nanoparticles through Crystallinity Engineering. **2007**, *6*, 6.
- (79) Petrova, H.; Lin, C.-H.; de Liejer, S.; Hu, M.; McLellan, J. M.; Siekkinen, A. R.; Wiley, B. J.; Marquez, M.; Xia, Y.; Sader, J. E.; Hartland, G. V. Time-Resolved Spectroscopy of Silver

- Nanocubes: Observation and Assignment of Coherently Excited Vibrational Modes. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (9), 094709. <https://doi.org/10.1063/1.2672907>.
- (80) Staleva, H.; Hartland, G. V. Transient Absorption Studies of Single Silver Nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (20), 7535–7539. <https://doi.org/10.1021/jp801550x>.
- (81) Sun, J. Y.; Wang, Z. K.; Lim, H. S.; Zhang, V. L.; Ng, S. C.; Kuok, M. H.; Zhang, W.; Firdoz, S.; Lu, X. M. Brillouin Study of Confined Eigenvibrations of Silver Nanocubes. *Solid State Communications* **2012**, *152* (6), 501–503. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.043>.
- (82) Sun, J. Y.; Wang, Z. K.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Kuok, M. H.; Tran, T. T.; Lu, X. Hypersonic Vibrations of Ag@SiO₂ (Cubic Core)–Shell Nanospheres. *ACS Nano* **2010**, *4* (12), 7692–7698. <https://doi.org/10.1021/nn102581g>.
- (83) Timm, M. M.; Saviot, L.; Crut, A.; Blanchard, N.; Roiban, L.; Masenelli-Varlot, K.; Joly-Pottuz, L.; Margueritat, J. Study of Single Gold Nanocrystals by Inelastic Light Scattering Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (7), 3606–3613. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00077>.
- (84) Lee, S.; Portalès, H.; Walls, M.; Beaunier, P.; Goubet, N.; Tremblay, B.; Margueritat, J.; Saviot, L.; Courty, A. Versatile and Robust Synthesis Process for the Fine Control of the Chemical Composition and Core-Crystallinity of Spherical Core-Shell Au@Ag Nanoparticles. *Nanotechnology* **2020**. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc450>.
- (85) Saviot, L. Free Vibrations of Anisotropic Nano-Objects with Rounded or Sharp Corners. *Nanomaterials* **2021**, *11* (7), 1838. <https://doi.org/10.3390/nano11071838>.
- (86) Huang, X.; Neretina, S.; El-Sayed, M. A. Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advanced Materials* **2009**, *21* (48), 4880–4910. <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>.
- (87) Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. Gold Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249* (17), 1870–1901. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.030>.
- (88) Liu, J.; Detrembleur, C.; De Pauw-Gillet, M.-C.; Mornet, S.; Jérôme, C.; Duguet, E. Gold Nanorods Coated with Mesoporous Silica Shell as Drug Delivery System for Remote Near Infrared Light-Activated Release and Potential Phototherapy. *Small* **2015**, *11* (19), 2323–2332. <https://doi.org/10.1002/sml.201402145>.
- (89) Zhang, Z.; Wang, L.; Wang, J.; Jiang, X.; Li, X.; Hu, Z.; Ji, Y.; Wu, X.; Chen, C. Mesoporous Silica-Coated Gold Nanorods as a Light-Mediated Multifunctional Theranostic Platform for Cancer Treatment. *Advanced Materials* **2022**, *34* (35), 2205637. <https://doi.org/10.1002/adma.202205637>.
- (90) Pellas, V.; Sallem, F.; Blanchard, J.; Miche, A.; Concheso, S. M.; Méthivier, C.; Salmain, M.; Boujday, S. Silica-Coated Gold Nanorods Biofunctionalization for Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Biosensing. *Talanta* **2023**, *255*, 124245. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124245>.
- (91) Venkatesan, R.; Pichaimani, A.; Hari, K.; Balasubramanian, P. K.; Kulandaivel, J.; Premkumar, K. Doxorubicin Conjugated Gold Nanorods: A Sustained Drug Delivery Carrier for Improved Anticancer Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (7), 1010–1018. <https://doi.org/10.1039/C2TB00078D>.
- (92) Alvarez-Puebla, R. A.; Agarwal, A.; Manna, P.; Khanal, B. P.; Aldeanueva-Potel, P.; Carbó-Argibay, E.; Pazos-Pérez, N.; Vigderman, L.; Zubarev, E. R.; Kotov, N. A.; Liz-Marzán, L. M. Gold Nanorods 3D-Supercrystals as Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy Substrates for the Rapid Detection of Scrambled Prions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2011**, *108* (20), 8157. <https://doi.org/10.1073/pnas.1016530108>.
- (93) Hamon, C.; Novikov, S. M.; Scarabelli, L.; Solís, D. M.; Altantzis, T.; Bals, S.; Taboada, J. M.; Obelleiro, F.; Liz-Marzán, L. M. Collective Plasmonic Properties in Few-Layer Gold Nanorod Supercrystals. *ACS Photonics* **2015**, *2* (10), 1482–1488. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00369>.
- (94) Silvestre, O. F.; Rao, A.; Liz-Marzán, L. M. Self-Assembled Colloidal Gold Nanoparticles as Substrates for Plasmon Enhanced Fluorescence. *European Journal of Materials* **2023**, *3* (1), 2202676. <https://doi.org/10.1080/26889277.2023.2202676>.
- (95) Hubert, C.; Billot, L.; Adam, P.-M.; Bachelot, R.; Royer, P.; Grand, J.; Gindre, D.; Dorkenoo, K. D.; Fort, A. Role of Surface Plasmon in Second Harmonic Generation from Gold Nanorods. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (18), 181105. <https://doi.org/10.1063/1.2734503>.

- (96) Pellas, V.; Blanchard, J.; Guibert, C.; Krafft, J.-M.; Miche, A.; Salmain, M.; Boujday, S. Gold Nanorod Coating with Silica Shells Having Controlled Thickness and Oriented Porosity: Tailoring the Shells for Biosensing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (9), 9842–9854. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02297>.
- (97) Tebbe, M.; Kuttner, C.; Mayer, M.; Maennel, M.; Pazos-Perez, N.; König, T. A. F.; Fery, A. Silver-Overgrowth-Induced Changes in Intrinsic Optical Properties of Gold Nanorods: From Noninvasive Monitoring of Growth Kinetics to Tailoring Internal Mirror Charges. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (17), 9513–9523. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03155>.
- (98) Trofymchuk, K.; Kołataj, K.; Glembockyte, V.; Zhu, F.; Acuna, G. P.; Liedl, T.; Tinnefeld, P. Gold Nanorod DNA Origami Antennas for 3 Orders of Magnitude Fluorescence Enhancement in NIR. *ACS Nano* **2023**, *17* (2), 1327–1334. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09577>.
- (99) Mei, Z.; Tang, L. Surface-Plasmon-Coupled Fluorescence Enhancement Based on Ordered Gold Nanorod Array Biochip for Ultrasensitive DNA Analysis. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (1), 633–639. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02797>.
- (100) Gallina, M. E.; Zhou, Y.; Johnson, C. J.; Harris-Birtill, D.; Singh, M.; Zhao, H.; Ma, D.; Cass, T.; Elson, D. S. Aptamer-Conjugated, Fluorescent Gold Nanorods as Potential Cancer Theradiagnostic Agents. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *59*, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.101>.
- (101) Scarabelli, L.; Sánchez-Iglesias, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02123>.
- (102) Wang, Z. L.; Mohamed, M. B.; Link, S.; El-Sayed, M. A. Crystallographic Facets and Shapes of Gold Nanorods of Different Aspect Ratios. *Surface Science* **1999**, *440* (1), L809–L814. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00865-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00865-1).
- (103) Carbó-Argibay, E.; Rodríguez-González, B.; Gómez-Graña, S.; Guerrero-Martínez, A.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. The Crystalline Structure of Gold Nanorods Revisited: Evidence for Higher-Index Lateral Facets. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (49), 9587–9590. <https://doi.org/10.1002/ange.201004910>.
- (104) Goris, B.; Bals, S.; Van den Broek, W.; Carbó-Argibay, E.; Gómez-Graña, S.; Liz-Marzán, L. M.; Van Tendeloo, G. Atomic-Scale Determination of Surface Facets in Gold Nanorods. *Nature Mater* **2012**, *11* (11), 930–935. <https://doi.org/10.1038/nmat3462>.
- (105) Brioude, A.; Jiang, X. C.; Pileni, M. P. Optical Properties of Gold Nanorods: DDA Simulations Supported by Experiments. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (27), 13138–13142. <https://doi.org/10.1021/jp0507288>.
- (106) Link, S.; El-Sayed, M. A. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (20), 10531–10532. <https://doi.org/10.1021/jp058091f>.
- (107) Vasileiadis, T.; Noual, A.; Wang, Y.; Graczykowski, B.; Djafari-Rouhani, B.; Yang, S.; Fytas, G. Optomechanical Hot-Spots in Metallic Nanorod–Polymer Nanocomposites. *ACS Nano* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06673>.
- (108) Zijlstra, P.; Tchegotareva, A. L.; Chon, J. W. M.; Gu, M.; Orrit, M. Acoustic Oscillations and Elastic Moduli of Single Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3493–3497. <https://doi.org/10.1021/nl802480q>.
- (109) Gan, Y.; Sun, Z.; Chen, Z. Breathing Mode Vibrations and Elastic Properties of Single-Crystal and Penta-Twinned Gold Nanorods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (32), 22590–22598. <https://doi.org/10.1039/C6CP03182J>.
- (110) Petrova, H.; Perez-Juste, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Kosel, T.; V. Hartland, G. Crystal Structure Dependence of the Elastic Constants of Gold Nanorods. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (40), 3957–3963. <https://doi.org/10.1039/B607364F>.
- (111) Yu, K.; Zijlstra, P.; Sader, J. E.; Xu, Q.-H.; Orrit, M. Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments. *Nano Lett.* **2013**, *13* (6), 2710–2716. <https://doi.org/10.1021/nl400876w>.
- (112) Johnson, C.; Dujardin, E.; A. Davis, S.; J. Murphy, C.; Mann, S. Growth and Form of Gold Nanorods Prepared by Seed-Mediated, Surfactant -Directed Synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (6), 1765–1770. <https://doi.org/10.1039/B200953F>.

- (113) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.
- (114) Vigderman, L.; Zubarev, E. R. High-Yield Synthesis of Gold Nanorods with Longitudinal SPR Peak Greater than 1200 Nm Using Hydroquinone as a Reducing Agent. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1450–1457. <https://doi.org/10.1021/cm303661d>.
- (115) Ye, X.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y.; Murray, C. B. Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 765–771. <https://doi.org/10.1021/nl304478h>.
- (116) González-Rubio, G.; Kumar, V.; Llombart, P.; Díaz-Núñez, P.; Bladt, E.; Altantzis, T.; Bals, S.; Peña-Rodríguez, O.; Noya, E. G.; MacDowell, L. G.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Disconnecting Symmetry Breaking from Seeded Growth for the Reproducible Synthesis of High Quality Gold Nanorods. *ACS Nano* **2019**, *13* (4), 4424–4435. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09658>.
- (117) Ye, X.; Jin, L.; Caglayan, H.; Chen, J.; Xing, G.; Zheng, C.; Doan-Nguyen, V.; Kang, Y.; Engheta, N.; Kagan, C. R.; Murray, C. B. Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 2804–2817. <https://doi.org/10.1021/nn300315j>.
- (118) Yoo, S.; Nam, D. H.; Singh, T. I.; Leem, G.; Lee, S. Effect of Reducing Agents on the Synthesis of Anisotropic Gold Nanoparticles. *Nano Convergence* **2022**, *9* (1), 5. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00296-1>.
- (119) Wei, M.-Z.; Deng, T.-S.; Zhang, Q.; Cheng, Z.; Li, S. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods at Low Concentrations of CTAB. *ACS Omega* **2021**, *6* (13), 9188–9195. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00510>.
- (120) Ye, X.; Gao, Y.; Chen, J.; Reifsnnyder, D. C.; Zheng, C.; Murray, C. B. Seeded Growth of Monodisperse Gold Nanorods Using Bromide-Free Surfactant Mixtures. *Nano Lett.* **2013**, *13* (5), 2163–2171. <https://doi.org/10.1021/nl400653s>.
- (121) Khlebtsov, B. N.; Khanadeev, V. A.; Ye, J.; Sukhorukov, G. B.; Khlebtsov, N. G. Overgrowth of Gold Nanorods by Using a Binary Surfactant Mixture. *Langmuir* **2014**, *30* (6), 1696–1703. <https://doi.org/10.1021/la404399n>.
- (122) Walsh, M. J.; Tong, W.; Katz-Boon, H.; Mulvaney, P.; Etheridge, J.; Funston, A. M. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (12), 2925–2935. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313>.
- (123) Tong, W.; Walsh, M. J.; Mulvaney, P.; Etheridge, J.; Funston, A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (6), 3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343>.
- (124) Liu, M.; Guyot-Sionnest, P. Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22192–22200. <https://doi.org/10.1021/jp054808n>.
- (125) Almora-Barrios, N.; Novell-Leruth, G.; Whiting, P.; Liz-Marzán, L. M.; López, N. Theoretical Description of the Role of Halides, Silver, and Surfactants on the Structure of Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 871–875. <https://doi.org/10.1021/nl404661u>.
- (126) Rayavarapu, R. G.; Ungureanu, C.; Krystek, P.; van Leeuwen, Ton. G.; Manohar, S. Iodide Impurities in Hexadecyltrimethylammonium Bromide (CTAB) Products: Lot–Lot Variations and Influence on Gold Nanorod Synthesis. *Langmuir* **2010**, *26* (7), 5050–5055. <https://doi.org/10.1021/la100166f>.
- (127) Smith, D. K.; Miller, N. R.; Korgel, B. A. Iodide in CTAB Prevents Gold Nanorod Formation. *Langmuir* **2009**, *25* (16), 9518–9524. <https://doi.org/10.1021/la900757s>.
- (128) Smith, D. K.; Korgel, B. A. The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods. *Langmuir* **2008**, *24* (3), 644–649. <https://doi.org/10.1021/la703625a>.
- (129) Park, K.; Koerner, H.; Vaia, R. A. Depletion-Induced Shape and Size Selection of Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1433–1439. <https://doi.org/10.1021/nl100345u>.
- (130) Sánchez-Iglesias, A.; Winckelmans, N.; Altantzis, T.; Bals, S.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. High-Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Gold Nanoparticles through

- Thermally Induced Seed Twinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 107–110. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>.
- (131) Sánchez-Iglesias, A.; Jenkinson, K.; Bals, S.; Liz-Marzán, L. M. Kinetic Regulation of the Synthesis of Pentatwinned Gold Nanorods below Room Temperature. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (43), 23937–23944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07284>.
- (132) Sánchez-Iglesias, A.; Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. Binary Self-Assembly of Gold Nanowires with Nanospheres and Nanorods. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (51), 9985–9989. <https://doi.org/10.1002/anie.201005891>.
- (133) Near, R. D.; Hayden, S. C.; El-Sayed, M. A. Thin to Thick, Short to Long: Spectral Properties of Gold Nanorods by Theoretical Modeling. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (36), 18653–18656. <https://doi.org/10.1021/jp4078344>.
- (134) Juvé, V.; Cardinal, M. F.; Lombardi, A.; Crut, A.; Maioli, P.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Size-Dependent Surface Plasmon Resonance Broadening in Nonspherical Nanoparticles: Single Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2013**, *13* (5), 2234–2240. <https://doi.org/10.1021/nl400777y>.
- (135) Davletshin, Y. R.; Lombardi, A.; Cardinal, M. F.; Juvé, V.; Crut, A.; Maioli, P.; Liz-Marzán, L. M.; Vallée, F.; Fatti, N. D.; Kumaradas, J. C. A Quantitative Study of the Environmental Effects on the Optical Response of Gold Nanorods. *ACS Nano* **2012**, *6* (9), 8183–8193. <https://doi.org/10.1021/nn302869v>.
- (136) Goupalov, S. V. Crystal Structure Anisotropy Explains Anomalous Elastic Properties of Nanorods. *Nano Lett.* **2014**, *14* (3), 1590–1595. <https://doi.org/10.1021/nl404837e>.
- (137) Portalès, H.; Goubet, N.; Casale, S.; Xu, X. Z.; Ariane, M.; Mermet, A.; Margueritat, J.; Saviot, L. Inelastic Light Scattering by Long Narrow Gold Nanocrystals: When Size, Shape, Crystallinity, and Assembly Matter. *ACS Nano* **2020**, *14* (4), 4395–4404. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09993>.
- (138) Saviot, L. Vibrations of Single-Crystal Gold Nanorods and Nanowires. *Phys. Rev. B* **2018**, *97* (15), 155420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155420>.
- (139) Girard, A.; Lermé, J.; Gehan, H.; Mermet, A.; Bonnet, C.; Cottancin, E.; Crut, A.; Margueritat, J. Inelastic Light Scattering by Multiple Vibrational Modes in Individual Gold Nanodimers. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (23), 14834–14841. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03090>.
- (140) Fan, Y.; Walls, M.; Salzemann, C.; Noël, J.-M.; Kanoufi, F.; Courty, A.; Lemineur, J.-F. Metal Core–Shell Nanoparticle Supercrystals: From Photoactivation of Hydrogen Evolution to Photocorrosion. *Advanced Materials* **2023**, *35* (45), 2305402. <https://doi.org/10.1002/adma.202305402>.
- (141) Gómez-Graña, S.; Pérez-Juste, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Self-Assembly of Au@Ag Nanorods Mediated by Gemini Surfactants for Highly Efficient SERS-Active Supercrystals. *Advanced Optical Materials* **2013**, *1* (7), 477–481. <https://doi.org/10.1002/adom.201300162>.
- (142) Khalavka, Y.; Becker, J.; Sönnichsen, C. Synthesis of Rod-Shaped Gold Nanorattles with Improved Plasmon Sensitivity and Catalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (5), 1871–1875. <https://doi.org/10.1021/ja806766w>.
- (143) Bronchy, M.; Roach, L.; Mendizabal, L.; Feautrier, C.; Durand, E.; Heintz, J.-M.; Duguet, E.; Tréguer-Delapierre, M. Improved Low Temperature Sinter Bonding Using Silver Nanocube Superlattices. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (3), 1644–1650. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09125>.
- (144) Dacosta Fernandes, B.; Spuch-Calvar, M.; Baida, H.; Tréguer-Delapierre, M.; Oberlé, J.; Langot, P.; Burgin, J. Acoustic Vibrations of Au Nano-Bipyramids and Their Modification under Ag Deposition: A Perspective for the Development of Nanobalances. *ACS Nano* **2013**, *7* (9), 7630–7639. <https://doi.org/10.1021/nn402076m>.
- (145) Otomalo, T. O.; Di Mario, L.; Hamon, C.; Constantin, D.; Toschi, F.; Do, K.-V.; Juvé, V.; Ruello, P.; O’Keeffe, P.; Catone, D.; Paladini, A.; Palpant, B. Acoustic Vibration Modes of Gold–Silver Core–Shell Nanoparticles. *Chemosensors* **2022**, *10* (5), 193. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10050193>.

- (146) Ahmed, A.; Gelfand, R.; Storm, S. D.; Lee, A.; Klinkova, A.; Guest, J. R.; Pelton, M. Low-Frequency Oscillations in Optical Measurements of Metal-Nanoparticle Vibrations. *Nano Lett.* **2022**, *22* (13), 5365–5371. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01339>.
- (147) Portales, H.; Saviot, L.; Duval, E.; Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Lermé, J.; Broyer, M. Resonant Raman Scattering by Quadrupolar Vibrations of Ni-Ag Core-Shell Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (16), 165422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165422>.
- (148) Yu, K.; Sader, J. E.; Zijlstra, P.; Hong, M.; Xu, Q.-H.; Orrit, M. Probing Silver Deposition on Single Gold Nanorods by Their Acoustic Vibrations. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 915–922. <https://doi.org/10.1021/nl404304h>.
- (149) Mayer, M.; Scarabelli, L.; March, K.; Altantzis, T.; Tebbe, M.; Kociak, M.; Bals, S.; García de Abajo, F. J.; Fery, A.; Liz-Marzán, L. M. Controlled Living Nanowire Growth: Precise Control over the Morphology and Optical Properties of AgAuAg Bimetallic Nanowires. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5427–5437. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01833>.
- (150) Montaña-Priede, J. L.; Mlayah, A.; Large, N. Raman Energy Density in the Context of Acoustoplasmonics. *Phys. Rev. B* **2022**, *106* (16), 165425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.165425>.
- (151) Feldman, M.; Vernier, C.; Nag, R.; Barrios-Capuchino, J. J.; Royer, S.; Cruguel, H.; Lacaze, E.; Lhuillier, E.; Fournier, D.; Schulz, F.; Hamon, C.; Portalès, H.; Utterback, J. K. Anisotropic Thermal Transport in Tunable Self-Assembled Nanocrystal Supercrystals. *ACS Nano* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c12991>.
- (152) Ye, X.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y.; Murray, C. B. Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded-Growth of Gold Nanorods.
- (153) Sandercock, J. *Tandem Fabry-Pérot spectrometers TFP1 and TFP2 HC : operator manual*. <http://www.tablestable.com/uploads/ckeditor/TFP-2/Manual%20TFP%20unified.pdf> (accessed 2024-07-04).
- (154) Vincent, B.; Rouxel, D.; Martinet, C.; Margueritat, J. Spectroscopie Brillouin : introduction et exemples. In *Spectroscopies vibrationnelles*; Simon, G., Ed.; Editions des archives contemporaines, 2020; pp 247–272. <https://doi.org/10.17184/eac.4203>.

Liste des Figures

Figure I-1 (a) Couleurs usuelles et numéros atomiques des métaux plasmoniques à l'état massif. (b) Solutions colloïdales de NPs fabriquées au laboratoire. De gauche à droite : nanosphères d'argent, nanosphères d'or, nanobâtonnet d'or de faible rapport d'aspect, nanobâtonnets d'or recouverts d'argent.	13
Figure I-2 (a) Parties imaginaires et (b) parties réelles de l'indice de réfraction de l'or, de l'argent et du diamant.	15
Figure I-3 Réflectivité en incidence normale d'Au, Ag et du diamant en fonction de la longueur d'onde.	15
Figure I-4 (a) Partie réelle et (b) Partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or en fonction de la longueur d'onde. (c) Partie réelle et (d) Partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent en fonction de la longueur d'onde. Bleu : fonction diélectrique expérimentale mesurée par Johnson et Christie issue de la référence 13. Rouge : fonction diélectrique calculée avec le modèle de Drude. Vert : fonction diélectrique calculée avec le modèle de Drude-Lorentz.	19
Figure I-5 (a) Photographies de la coupe de Lycurgue vue en réflexion et en transmission. (b) Image TEM d'une nanoparticule provenant de la coupe. (c) Simulation des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction d'une nanoparticule de 80 nm de diamètre composée d'un alliage Au/Ag 50/50. (d) Pourcentages de transmission et de diffusion calculés pour une telle nanoparticule. Ces calculs ont été effectués avec le calculateur d'Olivier Pluchéry https://bichromatics.com/calculator/	20
Figure I-6 Schéma de principe du problème de la diffusion d'une onde électromagnétique de pulsation ω par une sphère d'indice de réfraction N_1 , de rayon a , et immergée dans un milieu d'indice de réfraction N	21
Figure I-7 Schéma à l'échelle représentant une nanoparticule de 20 nm comparée une onde électromagnétique d'une longueur d'onde de 550 nm.	22
Figure I-8 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées avec les équations I.5 et I.6 pour des nanoparticules d'or de rayon $a=5$ nm (a), $a=10$ nm (b), $a=15$ nm (c) et $a=20$ nm (d). ...	26
Figure I-9 Schéma à l'échelle représentant une nanoparticule de 220 nm comparée une onde électromagnétique d'une longueur d'onde de 550 nm.	27
Figure I-10 (a) Spectres d'absorption d'AuNPs de taille croissante (17 nm pour les plus petites, 180 nm pour les plus grandes). (b) Spectres d'absorption simulés des AuNPs dont les spectres apparaissent sur le panneau (a).	28
Figure I-11 (a) Évolution de la longueur d'onde du maximum de la bande LSPR de nanosphères d'Ag dans l'eau et l'éthylène glycol en fonction du rayon de la nanosphère (tirée de la référence 24). (b) Évolution de la longueur d'onde du maximum de la bande LSPR de nanosphères d'Ag dans différents solvants (tirée de la référence 25) Lignes continues : simulations. Points : données expérimentales...	29

Figure II-1 (a) Relation de dispersion (énergie en fonction du vecteur d'onde) d'un cristal quelconque montrant une branche acoustique et une branche optique, ainsi que la relation de dispersion d'un photon visible en pointillés rouges. (b) Représentation schématique d'un mode optique transverse et d'un mode acoustique transverse se propageant dans la direction du vecteur d'onde \mathbf{K} .	33
Figure II-2 (a) Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes non résonnante. (b) Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes résonnante. Le nombre n indique la population de phonons.	35
Figure II-3 Géométrie de diffusion par un phonon d'énergie $\hbar\Omega$, de vecteur d'onde K et de longueur d'onde Λ pour une onde incidente d'énergie $\hbar\omega_i$, de longueur d'onde λ_i et de vecteur d'onde k_i et une onde diffusée d'énergie $\hbar\omega_d$ et de vecteur d'onde k_d .	36
Figure II-4 (a) Spectre Raman anti-Stokes/Stokes de CCl_4 (source : https://www.edinst.com/blog/what-is-the-stokes-shift/) (b) Spectre Brillouin Stokes/anti-Stokes de H_2O enregistré avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm (spectre bleu) et de 532 nm (spectre vert) en rétrodiffusion. La raie élastique du laser a été supprimée numériquement entre $\pm 3\text{GHz}$. On rappelle que $30\text{GHz} = 1\text{cm}^{-1}$. Les fréquences de l'eau varient avec la longueur d'onde d'excitation comme prévu par l'équation II.1...	38
Figure II-5 Illustration des déplacements mis en jeu dans le cas de deux modes torsionnels (gauche) et de deux modes sphéroïdaux (droite).	42
Figure II-6 (a) Spectres Raman basse fréquence de nanoparticules d'or polycristallines de diamètres différents. (b) Spectre Raman basse fréquence de nanoparticules d'argent polycristallines de diamètre 5,1 nm.	44
Figure II-7 (a) Fréquences calculées par la méthode RUS des modes observables pour une AuNP de 5,1 nm de diamètre en fonction du degré d'anisotropie élastique x . Seuls les cas $x = 0$ (particule « isotrope ») et $x = 1$ (particule anisotrope) ne sont pas fictifs. (b) Déplacements associés aux modes E_g et T_{2g} d'une sphère anisotrope.	47
Figure II-8 (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'AuNPs_PC et AuNPs_SC. (b) Spectres LFRS Stokes/anti-Stokes d'AuNPs_PC et AuNPs_SC. (c) Image TEM en champ sombre des AuNPs_PC. (d) Image TEM en champ sombre des AuNPs_SC.	48
Figure II-9 (a) Modes actifs en diffusion Raman pour une nanoparticule sphérique polycristalline considérée comme élastiquement isotrope. CL et CT sont respectivement les vitesses du son longitudinale et transverse dans le matériau. (b) Modes actifs en diffusion Raman pour une nanoparticule sphérique monocristalline considérée comme élastiquement anisotrope. $CT,1$ et $CT,2$ sont respectivement la première et la deuxième vitesse du son transverse dans le matériau. Les images HRTEM sont issues de la référence 46.	49
Figure III-1 Schéma de synthèse en une étape d'AgNCs dans l'éthylène glycol et le PVP, repris de la référence 61.	52
Figure III-2 Schéma de synthèse d'AgNCs arrondis en une seule étape dans le DCB	54

Figure III-3 Schéma de synthèse d'AgNCs aux sommets aigus par germination. 1) Synthèse de germes monocristallins et vieillissement. 2) Ajout d'une quantité variable de germes à une solution de croissance	55
Figure III-4 Courbes de Lamé avec un paramètre de forme variable. La distance a entre le centre de la courbe de Lamé et le milieu d'une des arêtes est indiqué par une flèche noire. Cette même distance est représentée avec un angle de 45° pointant vers un sommet pour montrer l'influence du paramètre de forme sur la courbe de Lamé en gardant la longueur a constante.	56
Figure III-5 Démonstration du lien entre le paramètre de forme r et le rapport de distances d_{110} / d_{100} .	57
Figure III-6 Images TEM d'AgNCs d'arrondis différents superposés avec la courbe de Lamé correspondante. (a) AgNCs de paramètre de forme 2,8 synthétisés dans le DCB. (b)-(d) AgNCs synthétisés de paramètre de forme 3,6 ; 4,7 et 7,7 synthétisés par germination en ajoutant respectivement 1000 μ L, 300 μ L et 50 μ L de germes. Chaque barre d'échelle représente 10nm.	58
Figure III-7 Représentation de courbes de Lamé 3D associées à un même « diamètre » mais différents paramètres de forme ($r = 2, 3$ et 100).	58
Figure III-8 Trois objets de même rayon de courbure $r_c=14$ nm) mais dont la taille et la forme réelle sont radicalement différentes.	60
Figure IV-1 Protocole de synthèse par germination d'AuNRs SC dans un mélange binaire CTAB/NaOL.	87
Figure IV-2 Spectres d'absorption UV-visible de solutions colloïdales d'AuNRs synthétisées en faisant varier la concentration en $AgNO_3$ (a) et (b), la concentration en NaOL (c) et la concentration en HCl (d). Lorsque non précisé, $[HCl]=36$ mM, $[AgNO_3]=0,21$ mM et $[NaOL]=7,2$ mM.....	88
Figure IV-3 Schéma de principe de la purification par floculation d'une solution d'AuNRs. Le surnageant, rose/violet, est enlevé avec précaution et est composé en majorité de nanosphères et de nanocuboïdes. Le précipité, marron/rouge, est redispersé dans une solution aqueuse de CTAB.	90
Figure IV-4 (a) Spectres d'absorption d'une solution d'AuNRs_SC avant (bleu), après (rouge) floculation et du surnageant (vert). Une barre verticale est placée à 560 nm. (b) Image TEM de la solution avant purification. (c) Image TEM après purification. (d) Image TEM du surnageant.....	90
Figure IV-5 Protocole de synthèse par germination d'AuNRs_PT.....	91
Figure IV-6 (a) Spectres d'absorption UV-visible avant (bleu) et après (rouge) floculation d'AuNRs_PT, et surnageant (vert). (b) Images TEM d'AuNRs_PT avant floculation et (c) après.....	92
Figure IV-7 Spectre d'absorption visible-NIR typique d'une solution colloïdale d'AuNRs_SC de rapport d'aspect compris entre 4 et 4,5. Figure tirée de la référence 101.	94
Figure IV-8 (a) Spectres d'absorbance d'une solution d'AuNRs_SC enregistrés 1 jour après synthèse (bleu) et après 6 mois de conservation (rouge). (b) Distributions de taille des AuNRs mesurée par TEM 1 jour et 6 mois après synthèse. Images TEM d'AuNRs_SC 1 jour après synthèse (c) et 6 mois après (d).	96

Figure IV-9 (a) Spectres d'absorption des échantillons AR=2,6 (bleu) et AR=2,3 (rouge). Les pointillés verticaux indiquent les valeurs théoriques de $\lambda_{max, L - LSPR}$ calculées avec l'équation IV.1. (b) Distributions de taille des deux échantillons. (c) et (d) Images TEM d'AuNRs_SC de rapports d'aspect AR=2,3 et AR=2,6.	97
Figure IV-10 Évolution de la fwhm d'AuNRs_SC uniques en fonction de leur longueur efficace. Points : valeurs mesurées. Courbes lisses : valeurs calculées. Figure tirée de la référence 30.	99
Figure IV-11 (a) Spectres d'absorption de l'échantillon « Monodisperse » (bleu) et « Polydisperse » (rouge). (b) Distributions de taille et (c) - (d) images TEM représentatives de ces deux échantillons.	101
Figure IV-12 : Trois fonctions Lorentziennes dont les maximas sont espacés de 1 (bleu, rouge et orange) et la somme de ces trois fonctions, normalisée à son maximum (noir).	104
Figure IV-13 (a) Spectres d'absorption des échantillons AuNRsPT_AR=4,2 et AuNRsPT_AR=3,2 après floculation. (b) Distributions de taille déterminées par TEM. (c) et (d) Images TEM.	107
Figure IV-14 (a) Nature des facettes formant la surface d'un AuNR_PT et direction cristallographique de son axe quinaire issu de la référence 112. (b) et (c) Images HRTEM d'AuNRs_PT_AR=4,2.	108
Figure IV-15 Spectre Raman basse fréquence Stokes/Anti-Stokes typique de l'échantillon AuNRs_PT_AR=3,2. Les modes qui ressortent clairement sont fléchés et nommés selon la convention définie dans le texte.	109
Figure IV-16 Spectres LFRS Stokes/Anti-Stokes des échantillons AuNRsPT_AR=3,2 (bleu) et AuNRsPT_AR=4,2 (rouge). La vélocité, qui correspond au produit fréquence \times diamètre, est représentée sur l'axe des abscisses. La raie Rayleigh a été supprimée, les spectres sont normalisés à la bande la plus intense et translatés verticalement. Des lignes verticales en pointillés noirs ont été tracées dans le but de matérialiser l'alignement des modes de même vélocité.	110
Figure IV-17 Spectres LFRS Anti-Stokes des échantillons AuNRsPT_AR=3,2 (bleu) et AuNRsPT_AR=4,2 (rouge). La vélocité, correspondant ici au produit fréquence \times longueur, est représentée sur l'axe des abscisses. La raie Rayleigh a été supprimée et les spectres ont été normalisés à la bande la plus intense et translatés verticalement. Des lignes verticales en pointillés noirs ont été tracées dans le but de matérialiser l'alignement des modes de même vélocité.	111
Figure IV-18 (a) Dépendance temporelle du changement de réflectivité induit par la pompe $\Delta R/R$ mesuré à partir de l'échantillon AuNRsPT_AR=3,2 et (b) Transformée de Fourier du changement de réflectivité pour passer dans l'espace des fréquences.	114
Figure IV-19 (a) Schéma théorique de la section transverse d'un AuNR_SC. (b) Image TEM d'AuNRs_SC de 53 nm de diamètre se tenant debout et faisant clairement apparaître les angles mesurés entre facettes latérales. (c) Modèle 3D d'un AuNR_SC selon le modèle de Liz-Marzán. Les panneaux (a) et (c) sont issus de la référence 104.	115
Figure IV-20 Image HRTEM montrant une vue partielle d'un AuNR_SC de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4. Dans l'encadré figure la FFT de la zone délimitée par le cadre en pointillés.	116

Figure IV-21 (a) Spectres d'absorption et, (b) distributions de taille des AuNRs mono- et polycristallins issus de quatre échantillons identifiés par la légende. Images TEM d'AuNRs_SC représentatifs des deux échantillons suivants : (c) AuNRs_SC_AR=3,1 et (d) AuNRs_SC_AR=4,3.	117
Figure IV-22 Spectre LFRS Stokes/Anti-Stokes typique de l'échantillon AuNRs_SC_AR=3,1. Les étoiles indiquent des "spikes" causés par un dispositif permettant de filtrer les modes indésirables du laser. Ces spikes sont systématiquement à 68 GHz sur les échantillons réfléchissant. Parfois leur harmonique est visible à 136 GHz.....	118
Figure IV-23 Spectres LFRS d'AuNRs de rapports d'aspect quasi-identiques tracés en fonction des vitesses v_d (a et b) et v_L c et d pour comparer, d'une part, les échantillons AuNRs_PT_AR=3,2 et AuNRs_SC_AR=3, 1 (a et c) et, d'autre part, les échantillons AuNRs_PT_AR=4,2 et d'AuNRs_SC_AR=4,3 (b et d). Des traits verticaux en pointillés noirs indiquent les positions des modes d'AuNRs_PT en vue de les comparer directement via les spectres à celles des modes d'AuNRs_SC.	119
Figure IV-24 (a) Spectre d'absorption et (b) Distribution de taille de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4. (c) et (d) Images TEM montrant des AuNRs provenant de ce même échantillon, enregistrées avec différents grossissements.	121
Figure IV-25 (a) Dépendance temporelle du changement de réflectivité mesuré à partir de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4. (b) Transformée de Fourier du signal temporel pour passer dans l'espace des fréquences. (c) et (d) Spectre LFRS Anti-Stokes de l'échantillon AuNRs_SC_AR=4 permettant de voir, selon le domaine de fréquence sondé, le mode de respiration à 123 GHz ainsi que 2 modes qui n'étaient pas résolus dans le spectre précédent.	122
Figure IV-26 (a) Spectres d'absorption des 4 échantillons de faible AR. (b) Distributions de taille correspondant à ces échantillons. (c) et (d) Images TEM des échantillons AuNRs_SC_AR=2,6 et AuNRs_SC_AR=2,9, respectivement.	124
Figure IV-27 Spectres LFRS Stokes/Anti-Stokes des 4 échantillons d'AuNRs_SC de faible AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #d1_SC à #d5_SC.	125
Figure IV-28 Spectres LFRS Stokes des 4 échantillons de faible AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #L1_SC et #L2_SC.	126
Figure IV-29 (a) Spectres d'absorption et (b) distributions de taille des 4 échantillons d'AuNRs_SC de fort AR. Images TEM d'AuNRs issus des deux échantillons suivants : (c) AuNRs_SC_AR=5,5 et (d) AuNRs_SC_AR=6,8.	127
Figure IV-30 Spectres LFRS Stokes/Anti-Stokes des 4 échantillons d'AuNRs_SC de fort AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #d1_SC à #d5_SC.	128
Figure IV-31 Spectres LFRS Anti-Stokes des 4 échantillons d'AuNRs de fort AR. Des traits verticaux indiquent les positions des modes #L1_SC et #L2_SC.....	129
Figure V-1 Schéma de principe de la synthèse d'AuNRs_SC@Ag.	134

Figure V-2 (a) Spectres d'absorption de l'échantillon AuNRs_SC@Ag300 μ L 1 jour et 4 mois après synthèse. (b) Distribution de taille mesurée par TEM, 1 jour et 4 mois après synthèse. (c) Image TEM 1 jour après synthèse. (d) Image TEM 4 mois après synthèse.	135
Figure V-3 Images TEM de nanocuboïdes or-argent recouverts d'une quantité variable d'argent : (a) 0 μ L (b) 20 μ L 10 mM (c) 60 μ l 10 mM et (d) 300 μ L 10 mM. La couche d'argent apparait plus claire que l'or car l'argent a un numéro atomique moins élevé que l'or et donc offre moins de contraste que l'or en microscopie électronique.	171
Figure V-4 Spectres LFRS Stokes/anti-Stokes des échantillons AuNRs_SC_AR=4, AuNRs_SC@Ag20 μ L, AuNRs_SC@Ag60 μ L et AuNRs_SC@Ag300 μ L (de bas en haut). Une ligne de base constante a été retirée pour chaque spectre et les spectres sont translatés verticalement pour plus de lisibilité.	172
Figure V-5 Rapport des fréquences des modes B _{2g} et B _{1g} en fonction de l'épaisseur d'argent divisée par l'épaisseur totale de la nanoparticule considérée.	173
Figure V-6 De gauche à droite, sections transverses d'AuNRs_SC_AR=4, AuNRs_SC_20 μ LAg, AuNRs_SC_60 μ LAg et AuNRs_SC_300 μ LAg. La couleur bleue symbolise l'or et la couleur rouge l'argent.	174
Figure V-7 Spectres LFRS Stokes/anti-Stokes des échantillons AuNRs_SC_AR=4, AuNRs_SC@Ag20 μ L, AuNRs_SC@Ag60 μ L et AuNRs_SC@Ag300 μ L (de bas en haut). La vitesse sur l'axe des abscisses correspond au produit du décalage en fréquence par la racine carrée de la surface efficace.	175

Liste des Tableaux

Tableau II-1 : Valeurs du coefficient Sl, n pour les deux premières harmoniques du mode de respiration ($l = 0$) et du mode quadrupolaire ($l = 2$) d'une nanoparticule d'or « isotrope ».	43
Tableau II-2 : Coefficients élastiques et modules d'Young de l'or et de l'argent dans le cas des milieux isotropes et anisotropes.	46
Tableau IV-1 : Influence de l'augmentation de paramètres de synthèse sur le rapport d'aspect des AuNRs synthétisés par germination	88
Tableau IV-2 : Influence de paramètres de synthèse sur le rapport d'aspect d'AuNRs_PT synthétisés par germination.	92
Tableau IV-3 : Dimensions et données spectroscopiques caractéristiques d'AuNRs_SC provenant de deux échantillons. Ces AuNRs_SC possèdent des rapports d'aspect proches mais sont de tailles très différentes.	97
Tableau IV-4 Caractéristiques structurales et optiques des synthèses Monodisperse et Polydisperse.	101
Tableau IV-5 : Caractéristiques structurales des deux échantillons d'AuNRsPT étudiés.	108
Tableau IV-6 : Comparaison des vitesses mesurées et calculées correspondant aux modes de vibration observables sur le spectre LFRS d'AuNRs PT. Les vitesses calculées sont calculées pour des fils infinis de section penta-maclée. ¹³⁷	112
Tableau IV-7 : Dimensions et AR des AuNRs mono- et polycristallins de quatre échantillons différents.	117
Tableau IV-8 : Vitesses mesurées à partir des bandes observables sur un spectre LFRS d'AuNRs_SC. Les vitesses moyennes mesurées à partir des échantillons AuNRs_PT sont rappelées dans la quatrième colonne.	120
Tableau IV-9 : Dimensions et AR des AuNRs_SC de quatre échantillons avec de faibles ARs.	125
Tableau IV-10 : Vitesses des modes observés par LFRS sur les échantillons de faible AR.	126
Tableau IV-11 : Dimensions et AR des AuNRs_SC de quatre échantillons avec de forts ARs.	128
Tableau IV-12 : Vitesses des modes observés par LFRS sur les échantillons d'AR élevé.	130
Tableau V-1 : Dimensions et ARs des AuNRs_SC@Ag étudiés dans ce chapitre. Le diamètre et la longueur réfèrent aux dimensions totales du nanocuboïde considéré. Les sections transverses des nanocuboïdes sont représentées sur la Figure V-6.	171
Tableau V-2 : Paramètres de forme et sections efficaces des AuNRs_SC@Ag étudiés ici.	175
Tableau B-1 : Paramètre de croissance d'AuNRs_SC	181
Tableau B-2 : Paramètres de croissance utilisé pour fabriquer des AuNRs_SC selon le protocole de Zubarev.	182
Tableau B-3 : Paramètres de croissance utilisés pour fabriquer des AuNRs_PT.	182
Tableau -B-4 : Paramètres de croissance d'AuNRs_SC@Ag.	182

Éléments de valorisation de la thèse

Présentations orales

- Oral aux Journées Mondiales de la Matière Condensée (22 août 2022 - 26 août 2022) ENS de Lyon.
- Oral aux Journées plénières du GDR or-nano 2024, Montpellier, 29-31 Mai 2024.
- Oral à la journée des doctorants de l'UFR de chimie de Sorbonne Université organisée à l'UPMC, Paris, 18 avril 2023.
- Oral à la journée des doctorants de l'école doctorale 388 de chimie de Sorbonne Université organisée à l'université Paris Cité, Paris, 8 Juillet 2024.

Articles scientifiques

Vernier, C.; Saviot, L.; Fan, Y.; Courty, A.; Portalès, H. « Sensitivity of Localized Surface Plasmon Resonance and Acoustic Vibrations to Edge Rounding in Silver Nanocubes. » *ACS Nano* **2023**, acsnano.3c06990. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06990>

Charles Vernier, Hervé Portalès; « Impact of tip curvature and edge rounding on the plasmonic properties of gold nanorods and their silver-coated counterparts. » *J. Chem. Phys.* 28 September 2024; 161 (12): 124711. <https://doi.org/10.1063/5.0228434>

Formations obligatoires suivies

- Formation à l'éthique dans la recherche (30 mai 2022) Sorbonne Université Paris.
- Séminaire : Publication et intégrité scientifique (25 janvier 2024 - 25 janvier 2024).

Mission d'enseignement et diffusion des connaissances :

Trois ans en tant que moniteur au sein de l'UFR de Chimie de Sorbonne Université (192 heures en tout)

- 40 heures / an : TPs de spectroscopie (infrarouge, UV-visible, émission atomique).
- 24 heures / an : TDs de mathématiques pour la chimie (12h) et 12h de TPs d'informatique (sur Mathematica, 12h).
- Fête de la science au MONARIS en 2022 et 2023, exposition « La physique du froid ».
- Exposant avec le CNRS au forum de la chimie 2024 (Montreuil expo) : atelier chimie et couleurs.

Abstract in english

Title : Study of anisotropic metallic nanocrystals by optical and vibrational spectroscopies

We use both electronic microscopy and spectroscopic methods (optical and vibrational) to characterize metallic nanoparticles. Nanoparticles with a narrow size dispersion were synthesized according to state of the art protocols. These nanoparticles (silver nanocubes, gold nanorods, gold-core silver-shell nanorods) were first characterized by TEM and HRTEM. The optical properties of these nanoparticles were studied by UV-visible-NIR absorption spectroscopy and the parameters influencing their localized surface plasmon resonance (size, shape, composition) were studied and compared with numerical calculations by discrete dipole approximation. The broadening of the longitudinal localized surface plasmon resonance band of gold nanorods due to the aspect ratio distribution is shown. Nanoparticles also confine acoustic waves. This effect is studied by low frequency Raman scattering. Confined acoustic waves depend on the nanoparticle size, their shape and most importantly on their crystallinity. Low frequency Raman spectra of nanoparticles of similar size and shape but of varying crystallinity (single-crystal and pentatwinned gold nanorods) shows a significant difference : the quadrupolar mode of the polycrystals is split into two modes for the single-crystals. Finally, this work brings experimental data to groups who try to model low frequency Raman spectra of anisotropic nanoparticles and take into account acousto-plasmonic coupling.

Résumé en français

Titre : Étude de nanocristaux métalliques anisotropes par spectroscopies optique et vibrationnelle

Cette thèse s'intéresse à la caractérisation spectroscopique (optique et vibrationnelle) et par microscopie électronique de nanoparticules métalliques. Tout d'abord, des populations de nanoparticules à faible distribution de taille sont fabriquées par voie chimique selon l'état de l'art. Ces nanoparticules (nanocubes d'argent, nanobâtonnets d'or, nanobâtonnets cœur-coquille or-argent) sont caractérisées par TEM et HRTEM. Les propriétés optiques des nanoparticules sont étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible-NIR et les paramètres structuraux (taille, forme, composition) influençant leur résonance de plasmon de surface localisé sont analysés au moyen de calculs numériques fondés sur l'approximation des dipôles discrets. L'effet d'élargissement spectral du plasmon de surface localisé longitudinal avec la distribution de rapport d'aspect d'une population de nanobâtonnets d'or est montré. La taille finie des nanoparticules a aussi pour conséquence le confinement d'ondes acoustiques. Cet effet est étudié par spectroscopie Raman basse fréquence. On montre que les ondes acoustiques confinées dans les nanoparticules dépendent de la forme des nanoparticules, de leur taille et surtout de leur structure cristalline. Les spectres Raman basse fréquence d'objets de taille et de forme similaires mais de structure cristalline différente (nanobâtonnets d'or mono- et polycristallins) s'avèrent radicalement différents : le mode quadrupolaire isotrope des polycristaux est scindé en deux modes pour les monocristaux. Enfin, cette thèse apporte des données expérimentales précieuses aux groupes qui tentent de calculer les spectres Raman basse fréquence de nanoparticules métalliques anisotropes en prenant en compte le couplage acousto-plasmonique.