



HAL
open science

Etude des propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or

Vincent Wieczny

► **To cite this version:**

Vincent Wieczny. Etude des propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or. Chimie théorique et/ou physique. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2022. Français. NNT : 2022ENSL0056 . tel-04838664

HAL Id: tel-04838664

<https://theses.hal.science/tel-04838664v1>

Submitted on 15 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.



Numéro National de Thèse : 2022ENSL0056

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de Docteur, délivré par

l'École Normale Supérieure de Lyon

École doctorale N°206

École doctorale de Chimie (Chimie, Procédés, Environnement)

Discipline : Chimie

soutenue publiquement le 14/12/2022 par

Vincent WIECZNY

Étude des propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or

devant le jury composé de

LAGROST, Corinne
WERTS, Martinus
BONNET, Christophe
FIORINI-DEBUISSCHERT, Céline
PAROLA, Stéphane
LEROUGE, Frédéric
BUCHER, Christophe

Directrice de recherche CNRS, *Université de Rennes 1*
Chargé de recherche CNRS, *ENS de Rennes*
Maître de conférences, *Université Lyon 1*
Directrice de recherche CEA, *CEA Paris-Saclay*
Professeur des universités, *Université Lyon 1*
Maître de conférences, *Université Lyon 1*
Directeur de recherche CNRS, *ENS de Lyon*

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Directeur
Co-encadrant

**Laboratoire de Chimie de
l'École Normale Supérieure de Lyon**
46 allée d'Italie
69364 LYON CEDEX 07
FRANCE

**École Doctorale de Chimie
de l'Université de Lyon - ED 206**
7 avenue Jean Capelle
69621 VILLEURBANNE
FRANCE

*«La science, mon garçon, est faite d'erreurs,
mais d'erreurs qu'il est bon de commettre,
car elles mènent peu à peu à la vérité.»*

Voyage au centre de la Terre, Jules VERNE

À mes grands-parents et à mes parents

Table des matières

I.	État de l'art - Des propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or à leurs applications sous contrôle électrochimique	1
	Introduction	2
	PARTIE 1. De la résonance plasmonique localisée de surface aux porteurs de charge chauds . .	3
	A. De l'or macroscopique aux nanoparticules d'or : versatilité des propriétés physico-chimiques	3
	1. De la physico-chimie de l'or aux propriétés des nanoparticules	3
	a. De l'or atomique à l'or massif	3
	b. Propriétés électroniques de l'or massif	3
	c. Conséquences optiques	5
	2. Propriétés optiques des nanoparticules d'or et résonance plasmonique localisée de surface	6
	a. Aux origines de la résonance plasmonique localisée de surface	6
	b. Mise en évidence des paramètres de modulation des propriétés optiques des nanoparticules d'or	7
	c. Modélisation de la réponse optique dans l'approximation quasi-statique	10
	d. Au-delà de l'approximation quasi-statique : vers la théorie de MIE	16
	B. Devenir du plasmon localisé de surface : genèse de porteurs de charge chauds . .	18
	1. Dynamique du plasmon localisé de surface	18
	a. Processus radiatifs et non radiatifs de relaxation	18
	b. Processus non radiatifs de décroissance du plasmon localisé de surface	19
	2. Des porteurs de charge chauds	20
	PARTIE 2. Des porteurs de charge chauds à l'activation de transformations (électro)chimiques	22
	A. Des exemples d'activation plasmonique, des mécanismes diversifiés	22
	1. Activation de transformations par transfert électronique via des porteurs de charge chauds	22
	2. Activation de transformations par effet thermique	23
	3. Activation de transformations par voie photochimique due au champ électromagnétique exalté en surface	24
	B. Tirer profit des porteurs de charge chauds	25
	1. Un prérequis énergétique au transfert électronique	25
	2. Optimiser la distribution électronique à l'équilibre sous irradiation plasmonique	26
	3. Accroître la durée de vie des porteurs de charge chauds	28
	PARTIE 3. Apport de l'électrochimie à la modulation des propriétés plasmoniques et au contrôle de réactions électrochimiques plasmoniquement activées	29
	A. Des outils électrochimiques de mesure ou de contrôle des propriétés nanoparticulaires	30
	1. Mesure et contrôle du potentiel d'électrode	30
	2. Mesure du courant, un accès aux événements électrochimiques à l'échelle macroscopique	31
	B. Modulation des propriétés plasmoniques sous contrôle électrochimique	32

TABLE DES MATIÈRES

	1. Un prérequis nécessaire : le développement d'électrodes plasmoniques	32
	2. Observations expérimentales d'une modulation du plasmon sous contrôle électrochimique	33
	a. Modulation plasmonique irréversible par dissolution aurique.	33
	b. Des constats de modulation réversible de la position du plasmon à l'échelle macroscopique et à l'échelle de la nanoparticule unique	34
	3. À la recherche des causes de la modulation plasmonique sous contrôle électrochimique	36
	a. Modulation de la résonance plasmonique sous effet de la densité électronique de la nanoparticule.	36
	b. Vers des modèles plus complexes.	37
	c. Prise en compte de l'électrochimie de l'or	38
	4. Bilan des facteurs d'influence de la modulation plasmonique sous l'effet du potentiel d'électrode.	42
C.	Apport de l'électrochimie dans l'activation des transformations sous contrôle plasmonique et dans la compréhension des mécanismes sous-jacents	42
	1. Diversité des systèmes électrochimiques et critères de sélection	43
	2. Effet d'optimisation cinétique du transfert électronique sous activation plasmonique	46
	a. Accroissement de flux électronique sous activation plasmonique	46
	b. Amélioration de la cinétique de transfert de charge	47
	3. Apport des méthodes couplées	48
	a. Approche couplée avec l'électrochimie comme un outil de stimulation	48
	b. Approche couplée avec l'électrochimie comme outil de détection de la transformation	51
	4. Bilan d'étape sur l'apport de l'outil électrochimique pour l'activation de transformations sous contrôle plasmonique	53
	Projet de thèse	54
II. Développement et caractérisations d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or		
		61
PARTIE 1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques de nanoparticules d'or		
	A. État de l'art sur la synthèse des nanoparticules d'or	62
	1. Synthèse des nanosphères d'or	62
	a. Synthèse par germination-croissance <i>in situ</i>	62
	b. Synthèse par germination-croissances successives	64
	2. Synthèse de nanoparticules d'or anisotropes	65
	a. Éléments mécanistiques de la synthèse des nanobâtonnets et des nanobipyramides	65
	b. Procédés de synthèse des nanobâtonnets et des nanobipyramides	66
	B. Résultats expérimentaux	67
	1. Synthèse et caractérisations des nanosphères d'or	68
	a. Synthèse des nanosphères d'or.	68
	b. Caractérisations des nanosphères	68
	2. Synthèse et caractérisations de nanoparticules anisotropes	70
	a. Synthèse des nanobipyramides et des nanobâtonnets	70
	b. Caractérisations des nanobipyramides et des nanobâtonnets	71
PARTIE 2. Conception et caractérisations d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or		
	A. Activation de l'état de surface des nanoparticules d'or	76
	1. Différents modes d'activation de l'état de surface	77
	2. Caractérisations de l'activation surfacique des nanoparticules d'or	77
	B. Développement des électrodes modifiées	78

TABLE DES MATIÈRES

1.	Fonctionnalisation moléculaire du matériau d'électrode	78
2.	Greffage des nanoparticules d'or	80
C.	Caractérisations optiques des électrodes modifiées	81
PARTIE 3.	Caractérisations électrochimiques des nanoparticules d'or et des électrodes modifiées	84
A.	Caractérisations électrochimiques comparées de l'or macroscopique et de l'or nanoparticulaire	84
1.	Caractérisations électrochimique de l'or macroscopique polycristallin	84
2.	Caractérisations électrochimiques des nanoparticules d'or	88
a.	Dépôt et caractérisations de nanoparticules physisorbées	88
b.	Dépôt et caractérisations de nanoparticules chimisorbées	90
B.	Caractérisations de la surface des nanoparticules d'or	92
1.	Électrodéposition sous potentiel d'adatoms et caractérisation de surface de l'or	92
a.	Fondamentaux	92
b.	Applications aux surfaces d'or	93
2.	Application à la caractérisation de la surface des nanoparticules physisorbées	93
a.	Activation de la surface d'or par électrodéposition et électrodissolution préalable du plomb	94
b.	Caractérisation des nanoparticules d'or par électrodéposition d'adatoms de plomb	95
Conclusion	97
Annexes - Chapitre II	98

III. Modulations électrochimiques des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or **107**

PARTIE 1.	Spectroélectrochimie plasmonique sur les électrodes modifiées macroscopiques	108
A.	Modulation de la résonance plasmonique en régime potentiostatique	108
1.	Dispositif expérimental de microspectroscopie électrochimique	108
2.	Mise en évidence de la modulation plasmonique sous contrôle potentiostatique	109
B.	Modulation de la résonance plasmonique par voltampérométrie cyclique	110
1.	Dispositif expérimental de spectroélectrochimie à balayage linéaire en potentiel et résultats expérimentaux	110
2.	Corrélation des données spectroscopiques et des données électrochimiques	112
3.	Influence des paramètres voltampérométriques et des conditions opératoires sur la modulation plasmonique	115
a.	Influence de la géométrie et de la taille des nanoparticules d'or	116
b.	Influence du milieu électrolytique	117
c.	Prise en compte du temps de polarisation	119
d.	Influence du potentiel maximal	121
C.	Élucidation structurale de l'état de surface des nanoparticules d'or oxydées par spectroscopie photoélectronique X	122
1.	Identification des produits d'oxydation de l'or	122
2.	Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes	123
D.	Une double signature de l'argent : des éléments de compréhension de la croissance des nanoparticules d'or anisotropes	124
1.	Une détection de l'argent progressive	126
2.	Vers une élucidation des mécanismes de croissance de nanoparticules anisotropes	128
PARTIE 2.	Approches numériques de la modulation plasmonique	129
A.	Éléments de modélisation et considérations techniques des simulations numériques	129
1.	Modélisation du système électrochimique	129
2.	Considérations techniques	130

3.	Description de la couche d'oxydes d'or	131
B.	Approches numériques de l'effet des oxydes d'or sur la modulation plasmonique	133
1.	Effet de la croissance homogène des oxydes sur la modulation plasmonique	133
a.	Première approche qualitative	133
b.	Approche plus quantitative des modes de croissance	135
c.	Affinement des effets à l'origine du décalage plasmonique	136
2.	Déconvolution des effets de quantité d'oxydes et de rapport de forme	137
C.	Vers une prédiction numérique de la modulation plasmonique	139
D.	Extension de l'approche numérique illustrant l'effet de l'argent sur la modulation plasmonique	140
PARTIE 3.	Spectroélectrochimie plasmonique à l'échelle de nanoparticules uniques	141
A.	Principe de la spectroscopie par modulation spatiale	141
B.	Mise en œuvre expérimentale de la spectroélectrochimie par modulation spatiale	143
1.	Dispositif expérimental initial	143
2.	Acquisition cartographique	144
3.	Acquisition spectrale	144
4.	Adaptation du dispositif à la mesure spectroélectrochimique	145
5.	Perspectives	146
Annexes - Chapitre III	148
IV.	Vers une modulation des propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or	151
Introduction	152
PARTIE 1.	Propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or en oxydation	154
A.	Prérequis sur l'électropolymérisation	154
1.	Sélection des sondes électropolymérisables	154
2.	Propriétés d'électropolymérisation des monomères 1 à 4	155
B.	Électropolymérisation à la surface des nanoparticules d'or	157
1.	Sélectivité de polymérisation vis-à-vis de l'or et de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)	157
2.	Caractérisations spectroélectrochimiques de l'électropolymérisation à la surface de nanoparticules d'or	159
a.	Caractérisations spectroélectrochimiques de l'électropolymérisation et du polymère seul	159
b.	Caractérisations spectroélectrochimiques de l'électropolymérisation à la surface de nanoparticules d'or	159
C.	Approche numérique de la réponse spectrale des nanoparticules en présence de polymère	160
1.	Description des modèles de croissance de polymère	160
2.	Résultats numériques	161
D.	Photoélectropolymérisation par assistance plasmonique	163
1.	Dispositif expérimental	163
2.	Développement des électrodes modifiées adaptées à la photoélectropolymérisation plasmonique	164
3.	Premiers résultats	165
4.	Adaptations et perspectives	166
PARTIE 2.	Propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or en réduction	168
A.	Retour sur les propriétés des dérivés viologéniques	168
1.	Propriétés électrochimiques des dérivés viologéniques	168
2.	Propriétés spectroscopiques des dérivés viologéniques	169
B.	Développement de sondes viologéniques pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'or	170
1.	Sélection des viologènes cibles	170
2.	Voie de synthèse des dérivés viologéniques	171
3.	Caractérisations des dérivés greffables 20 et 30	172

TABLE DES MATIÈRES

C.	Fonctionnalisation des nanoparticules d'or	174
1.	Fonctionnalisation de nanoparticules d'or immobilisées	174
2.	Fonctionnalisation de nanoparticules d'or en suspension	175
D.	Perspectives de développement des systèmes hybrides nanoparticules-viologènes	176
Annexes - Chapitre IV		178
Conclusion générale et perspectives		183
Partie expérimentale		187
1.	General experimental details	188
A.	Synthesis	188
B.	Characterizations	188
2.	Gold nanoparticle syntheses and functionalization	189
A.	Synthesis of gold nanospheres	189
B.	Synthesis of gold anisotropic nanoparticles	190
1.	Diluted procedure	190
2.	Concentrated procedure	190
3.	Gold nanoparticle functionalization	191
3.	Development of gold nanoparticle modified electrodes	191
4.	Electrochemical and spectroelectrochemical studies	192
A.	Preparation of modified electrodes from physisorbed gold nanoparticles	192
B.	Spectroelectrochemical data treatment	192
5.	Synthesis and characterizations of the electrochemical probes	193
A.	Electropolymerizable probe characterizations	193
B.	Soluble viologen probe characterizations	193
C.	Synthesis of graftable viologen probes	194
1.	Synthesis of compound 20	194
2.	Synthesis of compound 30	195

Abréviations et acronymes

ATP	Aminothiophénol		
AuNB	Nanobâtonnet d'or	MEB	Microscopie électronique à balayage ou SEM - <i>Scanning Electron Microscopy</i>
AuNBP	Nanobipyramides d'or	MET	Microscopie électronique en transmission
AuNC	Nanocube d'or	METB	Microscopie électronique en transmission à balayage
AuNP	Nanoparticule d'or	NTP	nitrothiophénol
AuNS	Nanosphère d'or	OCP	<i>Open Circuit Potential</i> ou potentiel de circuit ouvert
BC	Bande de conduction	PECi	<i>Plasmonic ElectroChemical imaging polystyrene sulfonate</i> ou sulfonate de polystyrène
BDAC	<i>Benzyl dimethylhexadecylammonium chloride</i> ou chlorure de benzyl diméthylhexadécylammonium	PSS	<i>Point of Zero Charge</i> ou point de charge nulle
BTB	Bisthénylbenzène	PZC	Rapport de forme
BV	Bande de valence ou (Orbitale) Basse vacante	RF	Résonance paramagnétique électronique
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium bromide</i> ou bromure de cétyltriméthylammonium	RPE	Résonance plasmonique localisée de surface ou LSPR - <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
CTAC	<i>Cetyltrimethylammonium chloride</i> ou chlorure de cétyltriméthylammonium	RPLS	<i>Scanning ElectroChemical Microscopy</i> ou microscopie électrochimique
DFT	<i>Density Functionnal Theory</i> ou Théorie de la fonctionnelle de la densité	SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i> ou spectroscopie Raman exaltée de surface
DVB	Divinylbenzène	TOAB	<i>TetraOctylAmmonium Bromide</i> ou bromure de tétraoctylammonium
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i> ou spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	UPD	<i>UnderPotential Deposition</i> ou électrodéposition sous potentiel d'adatoms
ERH	Électrode réversible à hydrogène	XPS	<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i> ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
ESH	Électrode standard à hydrogène		
FDTD	<i>Finite Difference Time Domain</i>		
HO	(Orbitale) Haute occupée		
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> ou oxyde d'indium et d'étain		
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> ou spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif		

Liste des figures

I.1	Étendue des applications des nanoparticules d'or	2
I.2	Structure cristalline de la maille conventionnelle cubique à faces centrées (cfc) de l'or	3
I.3	Allure des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires dans une chaîne linéaire de N atomes	4
I.4	Allure simplifiée de la structure de bandes et du diagramme de dispersion pour les métaux nobles	4
I.5	Structure de bandes de l'or métallique macroscopique et diagramme de densité d'états de l'or	5
I.6	Contributions réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la constante diélectrique expérimentale de l'or en fonction de la longueur d'onde et modélisation par le modèle de DRUDE	6
I.7	Interactions lumière-matière entre un flux de photons incidents et une nanoparticule métallique	7
I.8	Illustration dynamique dipolaire de la résonance plasmonique localisée de surface pour des nanosphères métalliques	7
I.9	Diversité des géométries de nanoparticules d'or	8
I.10	Spectres d'extinction normalisés de suspensions colloïdales de nanosphères d'or en fonction de leur diamètre	8
I.11	Domaines de longueur d'onde de la position de la résonance plasmonique de nanoparticules d'or en fonction de leur morphologie	9
I.12	Caractérisations optiques et microscopiques de nanobâtonnets d'or	9
I.13	Modulation de la réponse plasmonique pour un système cœur-coquille $\text{SiO}_2\text{@Au}$	10
I.14	Modélisation d'une nanoparticule métallique d'une part par une sphère immobile et uniformément chargée positivement et d'autre par un gaz d'électrons mobile chargé négativement	10
I.15	Modélisation de l'interaction entre une nanoparticule métallique sphérique avec une onde électromagnétique	11
I.16	Permittivité complexe $\underline{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ de l'argent et de l'or en fonction de la longueur d'onde λ et corrélation avec les sections efficaces d'extinction simulées pour des nanoparticules sphériques d'argent et d'or de 5 nm de rayon placées dans le vide ($\varepsilon_m = 1,00$) et dans l'eau ($\varepsilon_m = 1,77$)	13
I.17	Simulations des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour des nanoparticules sphériques d'argent de rayon 5 nm et 30 nm et d'or de rayon 5 nm et 30 nm dans le vide ($\varepsilon_m = 1$)	14
I.18	Réponse optique d'un ellipsoïde allongé d'argent de volume équivalent à une nanosphère de rayon $a = 5$ nm dans un milieu de permittivité relative $\varepsilon_m = 1,77$	15
I.19	Influence de la géométrie sur la section efficace d'extinction pour un ellipsoïde allongé d'argent de volume équivalent à une nanosphère de 5 nm de rayon	16
I.20	Illustration de l'effet de structure à travers un système cœur-coquille	16
I.21	Illustration graphique du mode de résonance plasmonique quadripolaire intervenant pour de nano-objets de dimension de l'ordre de la longueur d'onde.	17
I.22	Allure des multipôles et des lignes de champ associées pour les différents ordres de résonance plasmonique, d'après la publication historique de MIE	17
I.23	Réponse optique simulée dans le cadre de la théorie de MIE d'une nanosphère de rayon $a = 25$ nm et $a = 50$ nm en milieu aqueux $\varepsilon_m = 1,77$	18
I.24	Devenir du plasmon localisé de surface	19

I.25	Allure de la fonction de distribution de FERMÍ-DIRAC en fonction de la température avec $0 < T_1 < T_2$	21
I.26	Mécanismes d'activation photocatalytique de transformations à la surface de nanoparticules d'or sous excitation plasmonique	22
I.27	Exemples de polymérisation contrôlée par irradiation plasmonique sous effet de porteurs de charge chauds	23
I.28	Exemple d'activation thermique de transformation sous contrôle plasmonique	23
I.29	Exemple de photopolymérisation activée sous l'effet de l'exaltation de champ de surface	24
I.30	Illustration de l'effet collectif d'échauffement pour un réseau bidimensionnel infini de nanoparticules d'or immergées dans l'eau	25
I.31	Illustration du critère énergétique de transfert électronique entre une nanoparticule plasmonique et un système moléculaire	26
I.32	Distribution énergétique des porteurs de charge chauds à l'issue de l'absorption plasmonique en fonction de l'énergie plasmonique et illustration des mécanismes directs et indirects de transfert électronique	26
I.33	Accroître la formation d'électrons chauds hauts en énergie à travers la nature du métal et la géométrie du nano-objet en favorisant les points chauds	27
I.34	Allure de la distribution électronique des porteurs de charge excités dans une structure plasmonique sous irradiation plasmonique continue	27
I.35	Accroître la durée de vie des porteurs de charge chauds par séparation de charge avec un semi-conducteur	28
I.36	Apports thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie aux transformations chimiques	29
I.37	Illustration du principe de la photoélectrocatalyse	29
I.38	Illustration de la modulation du pouvoir oxydant ou réducteur d'une électrode vis-à-vis d'un système moléculaire	30
I.39	Structure de la double couche électrochimique	31
I.40	Exemples d'électrodes plasmoniques obtenues par dépôt de nanoparticules d'or et par lithographie	33
I.41	Modulation irréversible de la bande plasmonique de nanostructures d'or par corrosion électrochimique en milieu bromure	34
I.42	Spectres de diffusion et images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules d'or uniques déposées sur substrat d'ITO polarisées à différents potentiels	35
I.43	Réponse spectrale en énergie de différentes nanosphères d'or individuelles déposées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain et soumises à des potentiels $E = 0 \text{ V}$ vs E_{abandon} et $E = -0,8 \text{ V}/E_{\text{abandon}}$	35
I.44	Spectres de diffusion calculés dans le cadre de l'approximation quasi-statique de nanobâtonnets de charge volumique modulée par rapport au cas non chargé	37
I.45	Modèle pour la simulation de la modulation plasmonique en fonction du potentiel d'électrode via la méthode des différences finies dans le domaine temporel et ajustement numérique aux résultats expérimentaux pour trois valeurs de différence de potentiel ΔE entre deux plaques d'ITO	38
I.46	Réponse optique de nanobâtonnets uniques à un saut de potentiel et à une rampe de potentiel	39
I.47	Évolution de l'énergie plasmonique (a) et du terme d'amortissement $\hbar(\Gamma_s + \Gamma_C(U))$ en fonction du potentiel appliqué U	40
I.48	Résultats d'imagerie plasmonique électrochimique à l'échelle de la particule unique	41
I.49	Facteurs influençant la modulation plasmonique sous contrôle de potentiel	42
I.50	Illustration des critères de sélection d'une sonde électrochimique pour la détection du transfert électronique plasmonique	43
I.51	Diversité des sondes électroactives utilisées pour les études de transfert de charge sous contrôle plasmonique	45
I.52	Illustration de l'accélération d'origine plasmonique de l'oxydation électrochimique du glucose en acide gluconique à la surface de nanosphères d'or ($D = 15 \text{ nm}$) physisorbées sur un électrode de carbone vitreux	46
I.53	Effet de l'irradiation plasmonique sur la cinétique de transfert de charge envers le couple ferricyanure/ferrocyanure à la surface d'une électrode d'or plane ou nanostructuré	47

I.54	Activation plasmonique de l'électropolymérisation anodique de l'aniline détectée à l'aide d'un dispositif photo-électrochimique	49
I.55	Activation plasmonique de la réduction du 4-nitrothiophénol détecté par spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS)	50
I.56	Interprétation de l'activation plasmonique de la réduction du 4-nitrothiophénol	51
I.57	Activation plasmonique de l'oxydation des ions ferrocyanure détectée par microscopie électrochimique compétitive	52
I.58	Génération de porteurs de charge chauds et mécanismes de transfert	52
I.59	Efficacité de l'activation plasmonique et distribution des trous chauds	53
I.60	Aperçu de la progression de l'étude des propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques des électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or	54
II.1	Images de microscopie électronique à balayage des nanosphères obtenues à l'aide de la méthode de FRENS en modulant le ratio entre la quantité de citrate de sodium et d'or Au (III)	63
II.2	Mécanisme de croissance des nanosphères dans l'approche de TURCHEVICH proposé par POLTE	63
II.3	Structures de l'acide ascorbique et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	64
II.4	Procédé de synthèse de nanosphères d'or par germination-croissance en milieu concentré	64
II.5	Structures des germes de nanoparticules d'or	65
II.6	Propositions de mécanisme de croissance de nanobâtonnets	66
II.7	Aspects structuraux et mécanistiques de la synthèse des nanobipyramides d'or	67
II.8	Caractérisations optiques et microscopiques de nanosphères d'or synthétisées	69
II.9	Analyse en microscopie électronique en transmission – haute résolution des nanosphères d'or de G_2	70
II.10	Structures de la 8-hydroxyquinoléine, de la tétraméthylguanidine et du catéchol	70
II.11	Versatilité des spectres d'extinction des suspensions des nanobipyramides par la méthode diluée	72
II.12	Caractérisation des nanobipyramides synthétisées en milieu concentré	72
II.13	Caractérisation des nanobâtonnets synthétisés en milieu CTAB et BDAC en présence de catéchol	73
II.14	Diffractogramme d'un film de nanobipyramides d'or	73
II.15	Caractérisation des nanobipyramides et des nanobâtonnets en microscopie électronique à transmission haute résolution	74
II.16	Détermination de la nature de la facette $\{11\ell\}$ via l'inclinaison α' de la facette par rapport à l'axe de croissance $\langle 110 \rangle$ par mesure de l'angle θ de la pointe	74
II.17	Caractérisations des nanobipyramides en microscopie électronique en transmission à balayage (METB) en mode champ clair (BF) et en mode champ sombre (HAADF)	75
II.18	Analyse de la localisation des éléments Au et Ag au sein d'une nanobipyramide par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sous microscope électronique en transmission	76
II.19	Structures du polysorbate 80 et du polystyrène sulfonate de sodium	77
II.20	Spectres d'extinction normalisés des suspensions des nanoparticules d'or en fonction de l'agent stabilisant et de la méthode d'échange de tensioactif	78
II.21	Procédé de fonctionnalisation de substrat en verre et en verre recouvert d'oxyde d'indium-étain	79
II.22	Mesures de spectrométrie photoélectronique X sur un substrat d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) fonctionnalisé	79
II.23	Images de microscopie électronique à balayage des électrodes modifiées à base de nanosphères d'or et de nanobipyramides	80
II.24	Spectre résolu de spectrométrie photoélectronique X pour l'élément S 2p acquis sur un substrat fonctionnalisé avant et après greffage de nanosphères d'or	81
II.25	Photographies d'électrodes modifiées	81
II.26	Spectres d'extinction normalisés par rapport à un substrat d'oxyde d'indium et d'étain nu d'électrodes modifiées à base de nanosphères et de nanobipyramides et images de microscopie électronique associées	82

II.27 Signaux d'extinction normalisés comparé d'une électrode modifiée à base de nanosphères d'or et d'une simulation de MIE correspondante	82
II.28 Introduction à l'électrochimie de l'or nanoparticulaire et aux paramètres thermodynamiques et cinétiques d'influence	84
II.29 Voltampérogrammes enregistrés sur une électrode d'or polycristallin activé ou non activé dans une solution désaérée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou dans une solution désaérée d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	85
II.30 Mécanisme d'oxydation électrochimique de l'or sous contrôle anodique proposé par CONWAY	86
II.31 Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôt de nanosphères d'or à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	88
II.32 Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanobipyramides à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	89
II.33 Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanobipyramides issues d'une suspension stabilisée au citrate de sodium à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	90
II.34 Voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes modifiées de nanosphères d'or dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après activation électrochimique de la surface	91
II.35 Voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes modifiées de nanobipyramides d'or dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après activation électrochimique de la surface	91
II.36 Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des monocristaux d'or exposant des faces Au(111), Au(100) et Au(110) et sur une électrode polycristalline (b) dans une solution désaérée de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hydroxyde de sodium NaOH à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la vitesse de balayage $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	94
II.37 Voltampérogramme enregistré sur un dépôt de nanobâtonnets d'or issus d'une suspension stabilisée au CTAB à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	95
II.38 Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanoparticules d'or sur une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	96
II.39 Analyse statistique d'un échantillon de nanobipyramides synthétisées	98
II.40 Analyse statistique d'un échantillon de nanobâtonnets synthétisés	98
II.41 Mesure de l'angle α' défini par le plan $\{11\ell\}$ et l'axe longitudinal $\langle 110 \rangle$	99
II.42 Images de microscopie électronique en transmission de nanobipyramides stabilisées par du CTAB et du citrate de sodium et de nanobâtonnets stabilisés par du CTAB et du citrate de sodium	99
II.43 Principe de spectrométrie photoélectrique X	100
II.44 Cellule électrochimique développée pour la caractérisation et l'utilisation des électrodes modifiées à des fins analytiques et applicatives	101
II.45 Acquisition voltampérométrique sur le système de référence ferricyanure de potassium avec la cellule électrochimique sur une électrode non modifiée en oxyde d'indium-étain (ITO)	101
III.1 Dispositif de microspectroscopie électrochimique	108
III.2 Spectres d'extinction enregistrés après application d'un potentiel E constant sur des électrodes modifiées à base de nanosphères et de nanobipyramides d'or et évolution de la position du plasmon et de la densité optique normalisée en fonction du potentiel appliqué E	109
III.3 Dispositif spectroélectrochimique mis en place pour l'étude en continu de réponse spectroscopique des électrodes modifiées sous contrôle de potentiel	110

III.4 Spectres d'extinction normalisés enregistrés en cours du temps pour des électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or soumises à un balayage linéaire en potentiel entre 0,5 V/ERH et 2,0 V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en milieu nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	111
III.5 Traitement des données et accès à la corrélation des données plasmoniques et électrochimiques en fonction du potentiel d'électrode appliqué	112
III.6 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides d'or	113
III.7 Images de microscopie à balayage d'une électrode multifonctionnelle à base de nanobipyramides d'or avant et après traitement électrochimique	114
III.8 Paramètres à prendre en compte pour expliquer la modulation de la bande plasmonique en fonction du potentiel	115
III.9 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanosphères, de nanobâtonnets et de nanobipyramides	116
III.10 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides de différentes tailles	117
III.11 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées à base de nanobipyramides ($L \approx 85 \text{ nm}$) étudiées en milieu acide sulfurique, en milieu nitrate de potassium et en milieu hydroxyde de sodium	117
III.12 Spectres d'une électrode multifonctionnelle de nanosphères avant et après oxydation électrochimique en solution aqueuse de chlorure de potassium	118
III.13 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides étudiée à différentes vitesses de balayage	119
III.14 Images de microscopie électronique à balayage d'une électrode modifiée à base de nanobipyramides avant et après traitement électrochimique	121
III.15 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées à base de nanobipyramides étudiée avec différents potentiels maximaux E_{max} en oxydation	121
III.16 Spectres photoélectroniques X résolus dans le domaine d'énergie de liaison de l'or Au 4f acquis sur de l'or macroscopique ou des nanoparticules d'or	122
III.17 Spectres XPS haute résolution dans le domaine énergétique des électrons 4f de l'or pour des nanobipyramides d'or oxydées électrochimiquement après $\Delta t = 5 \text{ min}$ et $\Delta t = 55 \text{ min}$ sous le faisceau photonique X	123
III.18 Évolution de la position de la bande plasmonique en fonction du potentiel d'abandon illustrant la réduction spontanée des oxydées d'or par retour à l'équilibre électrochimique	124
III.19 Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées à base de nanosphères (a), de nanobipyramides (b) et nanobâtonnets (c) pour le premier (à gauche) et le second (à droite) cycle de voltampérométrie cyclique enregistrée entre $E = 0,5$ et $2,0 \text{ V/ERH}$ à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	125
III.20 Spectres haute résolution de spectrométrie photoélectronique X de les électrons $3d_{5/2}$ de l'élément Ag pour des électrodes modifiées à base de nanobipyramides d'or non traitée électrochimiquement et à l'issue d'une oxydation	127
III.21 Mécanisme proposé pour l'oxydation et la réduction des nanoparticules d'or intégrant de l'argent sous forme d'alliage	127
III.22 Modélisation numérique des nanobipyramides et dimensions caractéristiques retenues .	130
III.23 Éléments de modélisation du système électrochimique	130
III.24 Section efficace d'extinction simulée d'une nanobipyramide non oxydée en milieu aqueux sur un substrat d'oxyde d'indium et d'étain et de verre	131
III.25 Approche graphique de deux modes de croissance de la couche d'oxydes d'or	132

III.26	Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale et transversale d'une nanobipyramide non oxydée et oxydée selon la géométrie 1 ou la géométrie 2 . . .	133
III.27	Section efficace d'extinction simulée de la résonance d'une nanosphère de 60 nm de diamètre non oxydée et oxydée	134
III.28	Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale (a) et transversale (b) d'un nanobâtonnet non oxydée et oxydée selon la géométrie 1 ou la géométrie 2 . . .	135
III.29	Comparaison des deux modes de croissance des oxydes d'or pour une nanobipyramide, évoluant soit selon la géométrie 1 ou la géométrie 2	135
III.30	Principe de la déconvolution des effets de quantité d'oxydes et de rapport de forme . . .	137
III.31	Sections efficaces d'extinction simulées associées au cœur métallique des nanoparticules oxydées selon la géométrie 1 - objet 1_a ou la géométrie 2 - objet 2_a	138
III.32	Comparaison entre la position du plasmon issue des sections efficaces d'extinction simulées pour le cœur métallique 1_a et 2_a et de la nanoparticule oxydée 1_b et 2_b pour les géométries 1 et 2	138
III.33	Illustration graphique de la modulation du rapport de forme pour des nano-objets de volume identique évoluant de la nanobipyramide à la nanosphère.	139
III.34	Sections efficaces d'extinction simulées pour des nano-objets de volume identique et de rapport de forme différent avant et après oxydation sur une épaisseur $e_{oxyde} = 3$ MC selon la géométrie 1 (a) et décalage plasmonique associé en fonction du rapport de forme (b).	139
III.35	Sections efficaces d'extinction simulées d'une nanobipyramide non oxydée et d'une nanobipyramide présentant une monocouche homogène d'argent métallique d'épaisseur $e = 0,3$ nm	140
III.36	Principe de la spectroscopie par modulation spatiale	142
III.37	Représentation schématique du dispositif expérimental du montage de spectroscopie par modulation spatiale	143
III.38	Exemple de cartographie par spectroscopie par modulation spatiale à la fréquence $2f$ dans l'air pour un échantillon de nanobipyramides greffées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain	144
III.39	Spectres d'extinction normalisés mesurés dans l'air par spectroscopie de modulation spatiale pour des nanoparticules d'or individuelles greffées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain	145
III.40	Photographie annotée du dispositif spectroélectrochimique mis en place	145
III.41	Spectres d'extinction normalisés mesurés une solution aqueuse de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par spectroscopie de modulation spatiale pour des nanobipyramides d'or greffées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain	146
III.42	Principe du système de stockage de l'information à partir de l'oxydation de nanoparticules d'or	147
III.43	Réponse spectrale d'une suspension de nanobipyramides stabilisées en milieu citrate soumise à une expérience de voltampérométrie cyclique	148
III.44	Permittivité diélectrique complexe $\underline{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ expérimentale pour l'or métallique, les oxydes d'or, l'oxyde d'indium et d'étain et l'argent métallique	148
III.45	Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale (a) et transversale (b) d'une nanobipyramide à base carrée non oxydée et oxydée selon la géométrie 1 . . .	149
IV.1	Mise en évidence des leviers énergétique à l'échelle des sondes moléculaires et de la nanoparticule pour permettre le transfert électronique entre les deux entités par photo-électrocatalyse plasmonique	152
IV.2	Représentations des deux familles de molécules étudiées, dont le potentiel d'oxydoréduction peut être modulé en fonction des substituants	153
IV.3	Mécanisme d'électropolymérisation du polypyrrole en milieu protique.	154
IV.4	Structures des sondes électropolymérisables retenues.	155
IV.5	Voltampérogrammes enregistrés sur électrode macroscopique d'or pour l'aniline 1 entre $E = -0,1$ et $1,0$ V/ECS, le pyrrole 2 entre $E = -0,5$ et $0,8$ V/ECS et du pyrroloindole 4 entre $E = -0,5$ et $0,5$ V/ECS	156
IV.6	Orbitales hautes occupées du pyrrole et de dérivés pyrroliques	157

IV.7 Voltampérogrammes enregistrés sur une électrode macroscopique d'or ou d'oxyde d'indium et d'étain pour du pyrrole 2	158
IV.8 Images de microscopie électronique des électrodes modifiées à base de nanosphères d'or préalablement soumises à un échelon de potentiel en présence de pyrroloindole à $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution d'acétonitrile/eau 99/1 avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutyl- <i>n</i> -ammonium	158
IV.9 Superposition de spectres UV-visible acquis sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain (a) pour la polymérisation de aniline à potentiel constant à $E = 0,8 \text{ V/ECS}$ ($[\text{aniline}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ - $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et (b) pour de la polyaniline déposée en milieu acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) au cours d'un balayage de $E = 0,7 \text{ V/ECS}$ vers $E = -0,25 \text{ V/ECS}$	159
IV.10 Représentation graphique de deux modes de croissance de la couche de polymère à la surface des nanobipyramides et des nanosphères	160
IV.11 Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale et de la résonance transversale d'une nanobipyramide dans l'eau présentant à sa surface une couche homogène et uniforme de polymère d'épaisseur e	161
IV.12 Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale d'une nanobipyramide d'or dans l'eau présentant du polymère localisé au niveau des pointes sous forme de sphères de rayon e et comparaison du décalage plasmonique selon les modes de polymérisation en fonction de l'épaisseur e de polymère pour des nanobipyramides	162
IV.13 Sections efficaces d'extinction simulée de la résonance plasmonique d'une nanosphère d'or de 60 nm de diamètre dans l'eau présentant à sa surface une couche homogène et uniforme de polymère d'épaisseur e ou une protubérance elliptique d'épaisseur e et d'extension latéral e de polymère avec une excitation qui lui est parallèle	162
IV.14 Représentation schématique et photographie du dispositif de microirradiation et de microspectroscopie	163
IV.15 Caractérisations de la préfonctionnalisation du substrat par du dioxyde de titane à l'état nanoparticulaire	164
IV.16 Résultats d'une expérience de photoélectropolymérisation sous contrôle plasmonique en présence de polyaniline ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution d'acide sulfurique $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	166
IV.17 Propriétés électrochimiques des dérivés viologéniques	168
IV.18 Diversité de structures des viologènes et propriétés électrochimiques associées	169
IV.19 Illustration des propriétés spectroscopiques des dérivés viologéniques	170
IV.20 Structures des sondes viologéniques cibles pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'or.	171
IV.21 Voie de synthèse des viologènes monométhylés 20 et 30	171
IV.22 Caractérisations électrochimiques et spectroélectrochimiques de la sonde 30	172
IV.23 Spectre expérimental et simulé de résonance paramagnétique électronique du radical 30 ^{•+}	173
IV.24 Caractérisations électrochimiques des électrodes d'or fonctionnalisées par 30	174
IV.25 Suivi spectroscopique de la fonctionnalisation des nanobipyramides d'or en suspension en milieu bromure de triméthylcétilylammonium	176
IV.26 Représentation schématique du dispositif de détection Raman de la réduction monoélectronique des viologènes sous contrôle photoélectrochimique.	177
IV.27 Permittivité diélectrique complexe $\underline{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ expérimentale pour le dioxyde de tiane TiO_2	178
IV.28 Section efficace d'extinction simulée de la résonance longitudinale et de la résonance transversale d'une nanobipyramide dans un environnement purement polymérique	178
IV.29 Diffractogramme des rayons de l'échantillon de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 de phase anatase	179
IV.30 Photoréduction de la sonde 20	179
IV.31 Spectre de résonance paramagnétique électronique du radical $\text{SO}_2^{\bullet-}$ formé par mise en contact des ions dithionite avec l'eau	180

Liste des tableaux

I.1	Configuration électronique atomique fondamentale et énergie ϵ des orbitales atomiques de valence des éléments de la 11 ^{ème} colonne de la classification périodique	3
I.2	Position de la résonance plasmonique de nanoparticules d'argent et d'or dans le vide via une approche dynamique dipolaire dans l'approximation quasi-statique.	11
I.3	Temps caractéristiques des phénomènes de relaxation non radiatif dans la dynamique de retour à l'équilibre de la résonance plasmonique localisée de surface	20
I.4	Exemples de travaux ayant contribué à l'élucidation des mécanismes de transfert de porteurs chauds sous contrôle électrochimique	44
I.5	Déclinaison des sondes moléculaires aux propriétés électrochimiques et énergétiques différentes pour Y. YU <i>et coll.</i>	51
II.1	État des lieux des principaux procédés de synthèse de nanobipyramides d'or	67
II.2	Bilan des caractéristiques des nanosphères d'or synthétisées pour les générations G_0 à G_6	69
II.3	Composition molaire en or x_{Au} et en argent x_{Ag} de nanobipyramides de dimensions $L \approx 85$ nm - $\ell \approx 25$ nm dans des conditions différentes	75
II.4	Mesure du potentiel ζ pour différentes nanoparticules d'or en fonction de l'agent stabilisant, CTAB ou citrate de sodium	77
II.5	Énergie de surface de faces cristallines d'or définies par leur indice de MILLER $\{hkl\}$. .	93
II.6	Corrélation entre les indices de MILLER moyens $\{hkl\}$ décrivant une face d'une nanopyramide et l'angle apparent de l'extrémité θ mesuré par microscopie électronique en transmission	98
II.7	Composition relative en éléments or Au, argent Ag, brome Br et azote N de différents échantillons de nanobipyramides étudiées par spectrométrie photoélectronique X	99
II.8	Énergie de surface de faces cristallines d'or définies par leur indice de MILLER $\{hkl\}$. .	102
III.1	Effet du temps de polarisation sur l'amplitude du déplacement plasmonique $\Delta\lambda_{max}$	120
III.2	Comparaison de la charge transférée aux nanoparticules d'or pour le passage d'un palier à un autre lors d'un balayage linéaire en tension à $v = 5$ ou 50 mV \cdot s ⁻¹	120
III.3	Estimation de la perte de masse d'or par dissolution anodique pour les nano-objets de l'étude	121
III.4	Composition en or Au et en argent Ag de nanobipyramides de dimensions $L \approx 85$ nm - $\ell \approx 25$ nm dans des conditions différentes	126
III.5	Mesure expérimentale de l'élargissement de la bande plasmonique longitudinale à partir de la largeur à mi-hauteur en fonction du potentiel appliqué.	136
III.6	Nombre de sauts plasmomiques et de paliers observés au cours du balayage anodique pour différentes électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or	136
III.7	Estimation de l'épaisseur de la monocouche d'oxydes d'or nécessaire pour observer un saut plasmonique $\Delta\lambda = 4$ nm d'après les calculs réalisés en considérant la géométrie 1 .	137
IV.1	Potentiel anodique seuil d'activation du monomère	157

CHAPITRE I.

État de l'art - Des propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or
à leurs applications sous contrôle électrochimique

Introduction

À bien des égards, les nanoparticules d'or se révèlent être des objets fascinants. Historiquement, l'or colloïdal apparaît avec le travail de coloration du verre et de la céramique : la coupe de LYCURGUE datant du IV^{ème} siècle avant J.-C. en est certainement l'exemple le plus célèbre. [1] Ce n'est pourtant qu'en 1857 que Michael FARADAY fait le lien entre les propriétés optiques des nanoparticules d'or et leurs dimensions nanométriques, donnant ainsi naissance aux nanotechnologies modernes. [2]

Depuis le XIX^{ème}, l'engouement des physiciens et des chimistes pour les nanoparticules d'or n'est pas retombé. L'or à l'état colloïdal a révélé des propriétés inédites, notamment en matière de réactivité de surface et de propriétés optiques. Du point de vue de la réactivité, l'état de surface du matériau finement divisé en fait un catalyseur très actif, principalement vis-à-vis des oxydations. [3] Quant aux propriétés optiques, elles découlent du phénomène de résonance plasmonique localisée de surface, qui est à l'origine des phénomènes d'absorption et de diffusion qui caractérisent ces nano-objets. Le développement des nanoparticules de taille et de géométrie variées a par ailleurs permis de moduler fortement la position des bandes plasmoniques du domaine visible jusqu'au proche infrarouge. De nombreuses applications sont issues des spécificités optiques des nanoparticules d'or, notamment en milieu biologique : dispositifs optiques [4], diagnostic [5], détection et capteurs [6], thérapie photodynamique [7], administration thérapeutique de principes actifs [8], etc.

Plus récemment, le développement de processus photocatalytiques assistés par les nanostructures d'or, aussi appelée catalyse plasmonique, a permis de mettre en évidence la contribution conjointe de leurs propriétés catalytiques et photoniques [FIGURE I.1]. [9] Des réactions chimiques peuvent ainsi être catalysées sous irradiation via la contribution énergétique du plasmon. Bien qu'analogue à la photocatalyse par des semi-conducteurs, les mécanismes mis en jeu diffèrent puisqu'ils découlent du retour à l'équilibre du plasmon. Au cours de la dernière décennie, des exemples de transformations photoélectrocatalysées par effet plasmon ont été observées : un contrôle du potentiel des nanoparticules vient s'ajouter à l'excitation photonique pour activer la transformation, mettant ainsi en évidence un couplage complexe entre les propriétés plasmoniques, catalytiques et électrochimiques de l'or. L'électrochimie est apparue comme un outil majeur pour approfondir les effets du potentiel d'électrode sur les caractéristiques plasmoniques et photoélectrocatalytiques de ces nano-objets. C'est donc dans la perspective des résultats récents dans ce domaine que s'inscrit ce travail de thèse. Ce chapitre introductif vise ainsi à dresser un état de l'art en la matière, en partant de propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or jusqu'à leurs applications sous contrôle électrochimique.

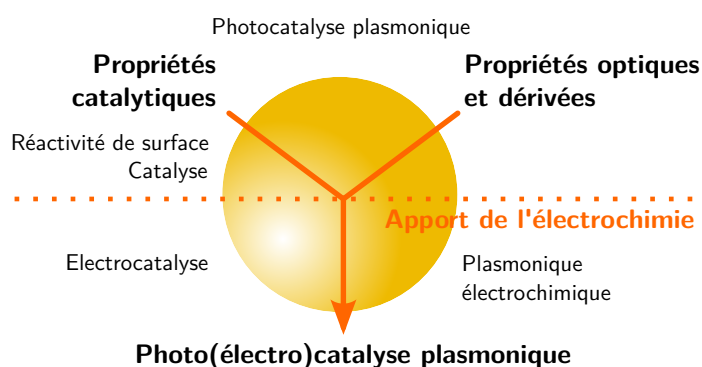


FIGURE I.1 – Étendue des applications des nanoparticules d'or.

Note aux lecteurs. L'introduction de la thèse est volontairement détaillée pour expliciter au mieux les fondements et les techniques mis en jeu dans ce travail profondément pluridisciplinaire. L'étude du couplage entre les propriétés électrochimiques des nanoparticules d'or et leurs propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques s'inscrit dans une activité de recherche nouvelle et transversale à l'échelle du laboratoire. Cette étude bibliographique se veut donc aussi complète et exhaustive que possible pour répondre aux attentes des futurs étudiants qui seront amenés à prendre la suite du projet.

PARTIE 1. De la résonance plasmonique localisée de surface aux porteurs de charge chauds

A. De l'or macroscopique aux nanoparticules d'or : versatilité des propriétés physico-chimiques

Les propriétés plasmoniques propres aux nanoparticules d'or découlent des propriétés du matériau à l'état massif. Un rapide survol des propriétés électroniques de l'or macroscopique s'impose donc pour expliquer l'origine des spécificités des structures nanométriques.

1. De la physico-chimie de l'or aux propriétés des nanoparticules

a. De l'or atomique à l'or massif

Élément de la 11^{ème} colonne de la classification périodique avec le cuivre ${}_{29}\text{Cu}$ et l'argent ${}_{47}\text{Ag}$, l'or ${}_{79}\text{Au}$ appartient au groupe des métaux nobles. Il est caractérisé par une grande inertie chimique, notamment vis-à-vis de la corrosion, comme le traduisent les potentiels standard élevés $E^\circ(\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Au}_{(\text{s})}) = 1,52 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(\text{Au}_{(\text{aq})}^+/\text{Au}_{(\text{s})}) = 1,83 \text{ V/ESH}$ par rapport aux couples $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1,23 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V/ESH}$ ¹. [10] Du point de vue atomique, l'atome d'or, comme les autres éléments de la colonne, présente une configuration électronique fondamentale $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ mettant en évidence un remplissage total des orbitales d. Ce remplissage va de pair avec une proximité énergétique des orbitales de valence $n s$, $n p$ et $(n - 1) d$ [TABLEAU I.1], qui aura nécessairement un impact sur la structure électronique de bandes de l'or. [11]

Élément chimique	Configuration électronique fondamentale	$\mathcal{E}_{(n-1)d}$ (eV)	\mathcal{E}_{ns} (eV)
${}_{29}\text{Cu}$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	-13,46	-8,42
${}_{47}\text{Ag}$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$	-12,78	-7,57
${}_{79}\text{Au}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	-11,85	-9,22

TABLEAU I.1 – Configuration électronique atomique fondamentale et énergie ε des orbitales atomiques de valence des éléments de la 11^{ème} colonne de la classification périodique. Les énergies des orbitales atomiques de valence ont été déterminées par des méthodes spectroscopiques, conformément à [11].

Les propriétés atomiques et la périodicité de la structure cristalline de l'or selon un système compact cubique à faces centrées (cfc) [FIGURE I.2] sont à l'origine des propriétés électroniques du matériau massif.

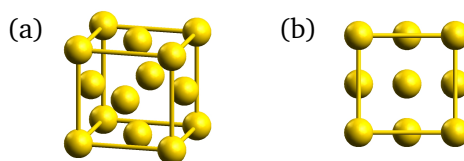


FIGURE I.2 – Structure cristalline de la maille conventionnelle cubique à faces centrées (cfc) de l'or. (a) Vue en perspective. (b) Vue de face.

b. Propriétés électroniques de l'or massif

Au sein de la structure cristalline, les orbitales de valence vont interagir par recouvrement pour former des orbitales cristallines étendues. À l'échelle d'un solide métallique mettant en jeu un nombre important d'atomes en interaction, le caractère discret des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires laisse place à un modèle continu, à l'origine de bandes énergétiques [FIGURE I.3].

1. L'inertie de l'or vis-à-vis de la corrosion électrochimique fera néanmoins l'objet d'une discussion accrue au sein de ce manuscrit puisqu'étant à l'origine de phénomènes plasmoniques inédits.

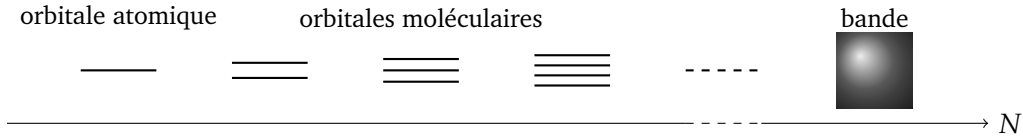


FIGURE I.3 – Allure des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires dans une chaîne linéaire de N atomes. Plus le nombre d'atomes impliqués est important, plus l'écart énergétique entre deux orbitales moléculaires discrètes est faible, au point de tendre vers un continuum énergétique.

Vers la structure de bandes de l'or. Dans le cas de l'or massif, seules les contributions des orbitales 5 d d'une part et 6 s et 6 p d'autre part sont à prendre en compte [FIGURE I.4 (a)]. L'éclatement énergétique des bandes s et p est plus marqué que ne l'est l'éclatement de la bande d du fait du meilleur recouvrement dans le cas des interactions entre orbitales s et p. Par ailleurs, la proximité énergétique et le recouvrement géométrique favorable de la bande s avec la bande p se traduisent par une interaction à l'origine d'une unique bande hybride sp. À l'image du peuplement électronique de l'atome seul, la bande d – appelée bande de valence – est totalement pleine. La bande sp – appelée bande de conduction – est, quant à elle, partiellement remplie jusqu'à l'énergie de FERMI \mathcal{E}_F . Une autre représentation de la structure de bandes est proposée sur la FIGURE I.4 (b) avec un diagramme de dispersion en densité d'état : \vec{k} désigne, sur ce diagramme, le vecteur d'onde caractérisant un électron dans la structure de bandes, en lien avec son énergie électronique donnée par la relation de dispersion

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2 m_e} \quad (\text{I.1})$$

avec m_e , la masse de l'électron. Cette représentation mène à des conclusions analogues : la contribution d est peu étendue énergétiquement justifiant une densité d'état locale importante, au contraire de la bande sp. Des structures électroniques peuvent néanmoins être calculées numériquement en ayant recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité (TDF) – *Density Functional Theory* (DFT) en anglais – comme représenté en FIGURE I.5 dans le cas de l'or.

Propriétés électroniques de l'or. La structure électronique de l'or met en évidence un niveau de FERMI localisé dans la bande de conduction sp. La signature quasi-parabolique de la bande sp autour du point L [FIGURE I.5 (a)] traduit un comportement d'électrons quasi-libres, à mettre en relation avec la conductivité élevée de l'or. En revanche, la proximité énergétique de la bande d avec le niveau de FERMI – de l'ordre de 2 eV pour l'or conformément aux données atomiques [TABLEAU I.1] – est une spécificité des métaux nobles. [13, 14] L'interaction lumière-matière entre une onde électromagnétique

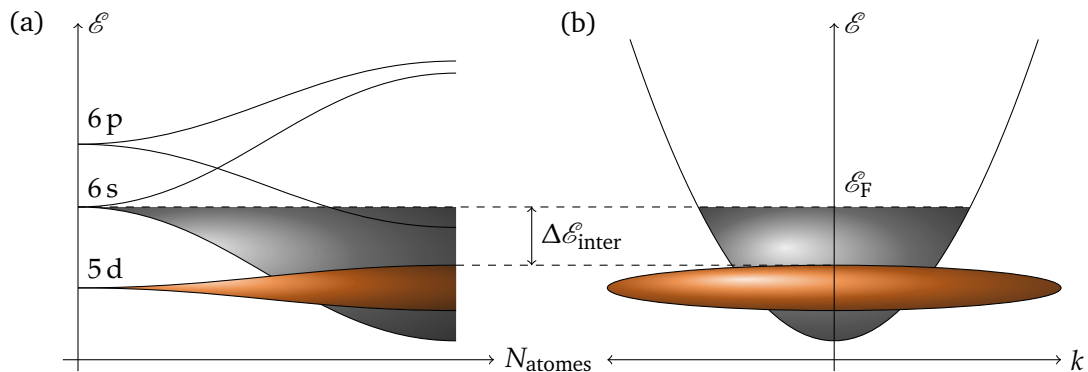


FIGURE I.4 – Allure simplifiée de la structure de bandes (a) et du diagramme de dispersion pour l'or (b). \mathcal{E}_F désigne l'énergie du niveau de FERMI tandis que $\Delta \mathcal{E}_{\text{inter}}$ désigne une énergie seuil, nécessaire pour toute transition interbande.

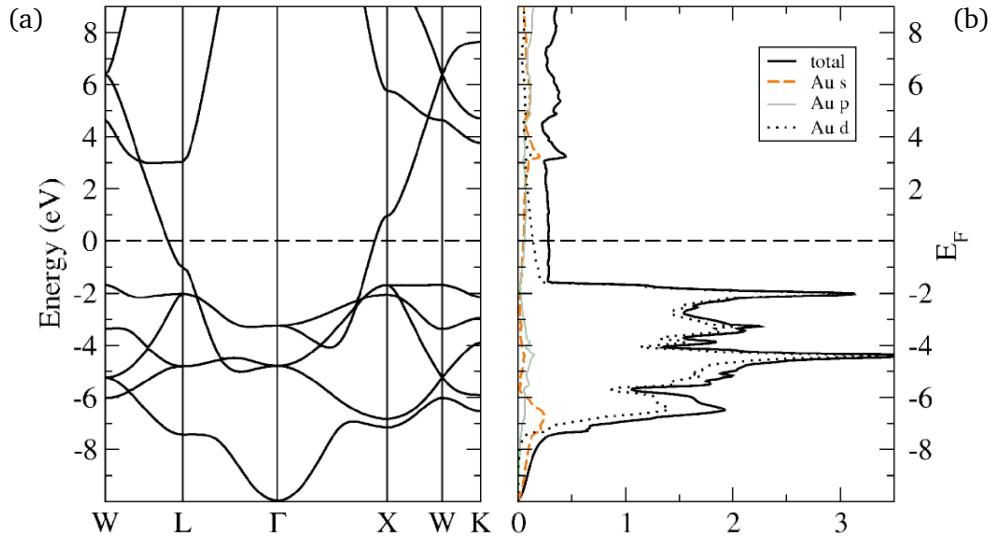


FIGURE I.5 – Structure de bandes de l'or métallique macroscopique (a) et diagramme de densité d'états de l'or (b). Simulation à l'aide de la méthode LAPW (pour *Linearized-Augmented-Plane-Wave basis*). Le diagramme en densité d'état met en évidence les contributions de différentes orbitales atomiques dans la structure de bandes. Figure extraite de [12].

incidente dans le domaine visible et le matériau met en jeu deux principales transitions électroniques distinctes, à savoir

- les *transitions intrabandes*. Des transitions énergétiques d'électrons de la bande de conduction sp peuvent avoir lieu vers un niveau électronique supérieur au sein de la même bande.
- les *transitions interbandes*. Des transitions électroniques entre la bande de valence d et la bande de conduction sp sont également envisageables, dès lors que l'énergie photonique $h\nu$ est supérieure à une énergie seuil interbande $\Delta\mathcal{E}_{\text{inter}} \approx 1,9 - 2,1 \text{ eV}^2$ soit encore $\lambda_{\text{max}} \sim 600 \text{ nm}$.

Ces deux types de transitions électroniques, toutes deux dans le domaine visible, sont à l'origine d'une réponse optique spécifique de l'or, qui le distingue notamment de l'argent ou du cuivre.

c. Conséquences optiques

La réponse optique de l'or massif est décrite, pour une onde électromagnétique de pulsation ω , par sa constante diélectrique complexe $\underline{\varepsilon}(\omega) = \tilde{n}^2(\omega)$ où \tilde{n} correspond à l'indice optique complexe de l'or.

Propriétés optiques de l'or massif et modèles. Contrairement à la plupart des métaux, la contribution des transitions interbandes dans le domaine visible conduit à décomposer la constante diélectrique complexe selon

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \underline{\varepsilon}_{\text{intra}}(\omega) + \underline{\varepsilon}_{\text{inter}}(\omega) \quad (\text{I.2})$$

où $\underline{\varepsilon}_{\text{intra}}(\omega)$ correspond à la contribution intrabande, qui prédomine pour les hautes longueurs d'onde du visible et dans l'infrarouge, et où $\underline{\varepsilon}_{\text{inter}}(\omega)$ correspond à la contribution interbande, active au-delà du seuil énergétique $\Delta\mathcal{E}_{\text{inter}}$. Le modèle de DRUDE $\underline{\varepsilon}_{\text{D}}(\omega)$ permet de décrire le comportement électronique au sein d'une bande unique, à travers une description de l'électron amorti, soumis à des collisions dans le matériau. Pour le terme intrabande $\underline{\varepsilon}_{\text{intra}}(\omega)$, il vient

$$\underline{\varepsilon}_{\text{intra}}(\omega) \approx \underline{\varepsilon}_{\text{D}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{avec} \quad \omega_{\text{p}} = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (\text{I.3})$$

2. Ce résultat correspond à une valeur pondérée de l'énergie seuil en considérant toutes les transitions envisageables décrites dans l'espace réciproque.

où ω_p désigne la pulsation plasma du matériau macroscopique et $\gamma = 1/\tau$, le coefficient d'amortissement qui traduit la fréquence des collisions. [15] Le terme $\varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$, en revanche, reste complexe à modéliser [16] ou à extraire expérimentalement. [17]

Confrontation avec la constante diélectrique expérimentale. La dépendance en longueur d'onde des composantes réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la constante diélectrique complexe de l'or $\underline{\varepsilon}$ est donnée en FIGURE I.6. Pour les hautes longueurs d'onde associées aux transitions intrabandes, le modèle de DRUDE est bien vérifié que ce soit pour ε_1 ou ε_2 . En revanche, pour des longueurs d'onde inférieures à $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ nm, le comportement expérimental diverge du modèle, notamment en ce qui concerne la composante imaginaire ε_2 : les transitions interbandes sont désormais à prendre en compte. Les propriétés d'absorption, associées à ε_2 en-deçà de $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ nm, expliquent en particulier la couleur que présente l'or à l'état macroscopique.

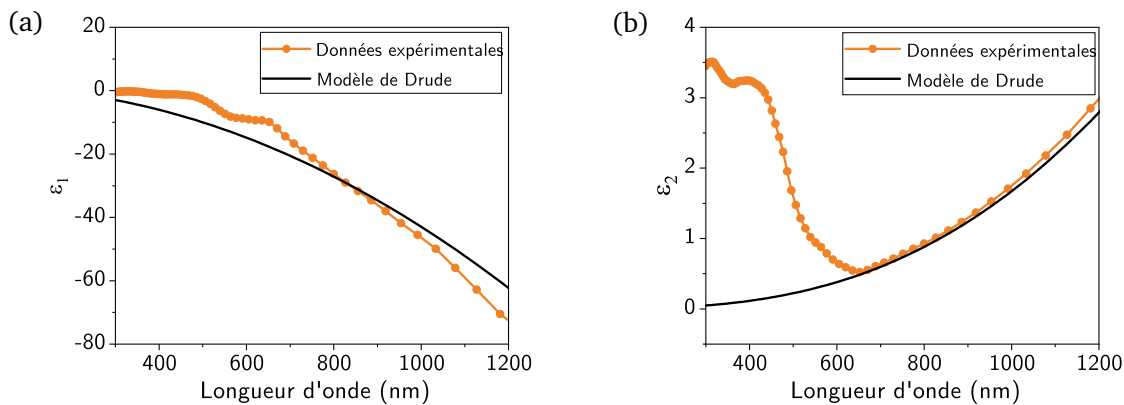


FIGURE I.6 – Contributions réelle ε_1 (a) et imaginaire ε_2 (b) de la constante diélectrique expérimentale de l'or en fonction de la longueur d'onde et modélisation par le modèle de DRUDE. Données expérimentales issues des travaux de JOHNSON & CHRISTY. [18]

Les propriétés optiques de l'or à l'échelle macroscopique sont un prérequis indispensable à l'interprétation des propriétés plasmoniques de l'or à l'état nanoparticulaire.

2. Propriétés optiques des nanoparticules d'or et résonance plasmonique localisée de surface

Dès lors qu'on tend vers des objets nanométriques, les propriétés optiques de l'or diffèrent profondément de l'objet macroscopique du fait de l'apparition du phénomène de résonance plasmonique localisée de surface (RPLS), aussi appelée *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR) en anglais.

a. Aux origines de la résonance plasmonique localisée de surface

Absorption, diffusion & extinction. Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec une nanoparticule d'or, l'onde en question peut être soit absorbée, soit transmise dans la direction incidente ou encore diffusée dans toutes les autres directions de l'espace [FIGURE I.7]. La quantification relative des différents phénomènes fait appel à l'introduction de leurs sections efficaces respectives, notées σ_i et définies par le rapport entre la puissance relative au phénomène i et l'irradiance incidente $\sigma_i = P_i/I_{\text{inc}}$. En l'occurrence, on accède expérimentalement – par comparaison entre l'onde incidente et l'onde transmise – à la section efficace d'extinction σ_{ext} définie par

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}} \quad (\text{I.4})$$

Les propriétés d'extinction des nanoparticules d'or découlent, entre autres, du phénomène de résonance plasmonique localisée de surface.

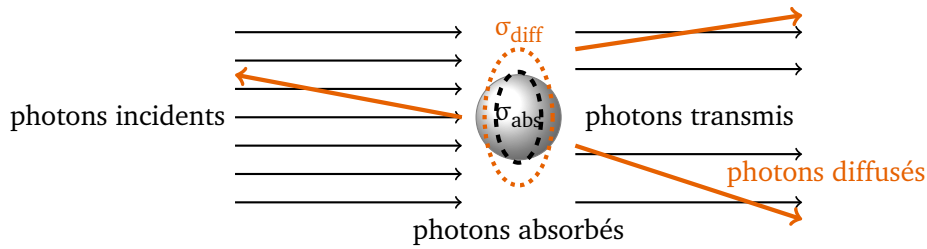


FIGURE I.7 – Interactions lumière-matière entre un flux de photons incidents et une nanoparticule métallique. Le flux de photons incidents peut être transmis, diffusé ou absorbé en fonction des sections efficaces d'absorption et de diffusion σ_{abs} et σ_{diff} de la particule. Figure inspirée de [19].

Première approche de la résonance plasmonique localisée de surface. Lorsqu'une nanoparticule métallique est exposée à une onde électromagnétique, le nuage électronique est soumis à une excitation périodique à l'origine d'une polarisation du système nanoparticulaire : une séparation de charge intervient entre la sphère métallique chargée positivement et le nuage électronique chargé négativement [FIGURE I.8]. Une force de rappel, due à l'attraction exercée par la sphère nucléaire et opposée à l'excitation électromagnétique, s'exerce alors sur le nuage électronique. Le système se comporte comme un oscillateur, à l'image de l'association d'une masse et d'un ressort, caractérisé par une fréquence propre. Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique incidente s'accorde avec la fréquence propre du système oscillant, le couplage devient résonant. Ce phénomène de résonance, appelée résonance plasmonique localisée de surface (RPLS), se traduit par une oscillation cohérente des électrons de conduction. Optiquement, elle conduit à une amplification des phénomènes d'absorption et de diffusion de la nanoparticule. [20] Ce qui distingue les nanoparticules de métaux nobles des autres métaux réside dans le fait que la résonance plasmonique est située dans le domaine visible ou dans sa proximité directe. Cette spécificité justifie que les nanoparticules d'or et d'argent aient connu un tel essor au cours des dernières décennies.

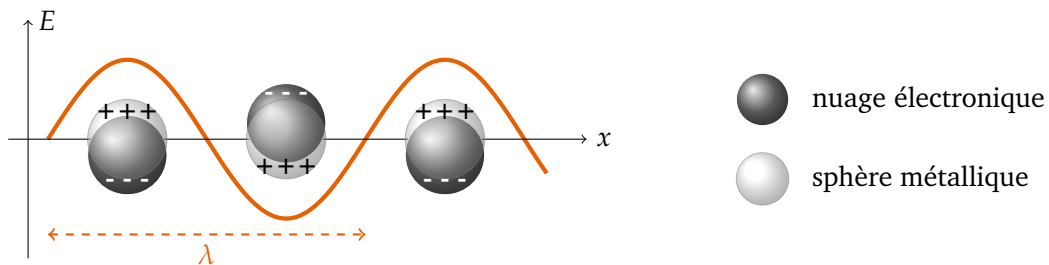


FIGURE I.8 – Illustration dynamique dipolaire de la résonance plasmonique localisée de surface pour des nanosphères métalliques. Figure adaptée de [21].

Cette première description de la résonance plasmonique localisée de surface permet de comprendre l'origine de la réponse optique des nanoparticules d'or. Il reste néanmoins à illustrer les paramètres permettant d'en moduler les propriétés, dans un premier temps, à travers des exemples expérimentaux puis, dans un second temps, en ayant recours à des modèles.

b. Mise en évidence des paramètres de modulation des propriétés optiques des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or ont fait l'objet d'intenses recherches pour diversifier leurs tailles et leurs géométries afin d'en contrôler finement les propriétés optiques. La grande diversité des nanostructures d'or accessibles est illustrée sur la FIGURE I.9 à travers quelques exemples. Ces travaux ont notamment permis de mettre en évidence les paramètres clés de la modulation de la résonance plasmonique localisée de surface de ces nano-objets : leur morphologie, leur taille et leur environnement immédiat.

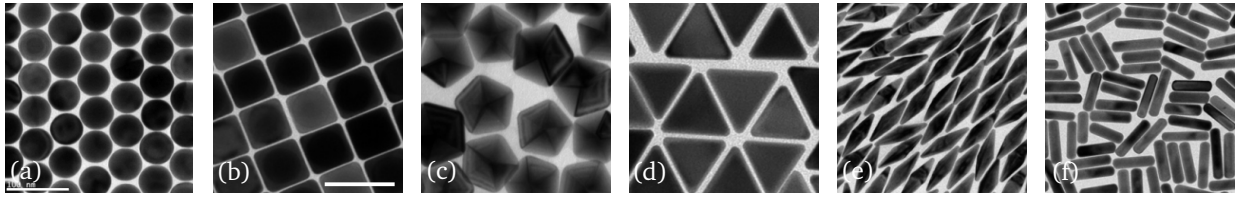


FIGURE I.9 – Diversité des géométries de nanoparticules d'or. Observations en microscopie électronique à transmission. (a) Nanosphères (b) Nanocubes (c) Nanododécaèdres (d) Nanotriangles plans (e) Nanobipyramides (f) Nanobâtonnets. Échelle commune : 100 nm. Figure adaptée de [22].

Effet de la taille des nanoparticules. Le cas des nanosphères illustre parfaitement l'effet de la taille des nanoparticules sur la position de la résonance plasmonique. À mesure que le diamètre des nanoparticules est augmenté, la solution colloïdale voit sa teinte évoluer du rouge intense vers le violet, avec un accroissement de la diffusion : la bande plasmonique est ainsi déplacée de 520 nm à 570 nm [FIGURE I.10]. [23, 24] Lorsque la taille des nanoparticules n'est plus négligeable devant la longueur d'onde, c'est-à-dire pour diamètre supérieur à 30 – 40 nm, l'excitation électromagnétique n'est plus homogène à l'échelle de l'objet. Les phénomènes de retard qui en résultent sont à l'origine de résonances multipolaires, qui seront abordées en 1.A.2.d. Par ailleurs, la largeur de la bande plasmonique est également un indicateur important de la polydispersité de l'échantillon : plus la largeur à mi-hauteur sera fine, plus la polydispersité sera réduite.

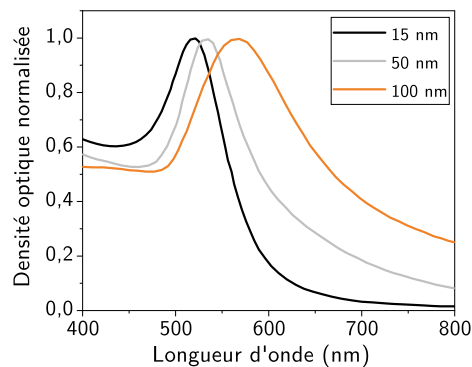


FIGURE I.10 – Spectres d'extinction normalisés de suspensions colloïdales de nanosphères d'or en fonction de leur diamètre. L'élargissement de la bande plasmonique avec la taille est à mettre en relation avec l'augmentation de la diffusion et avec la difficulté accrue de maîtriser la polydispersité des échantillons de taille moyenne élevée. Figure adaptée de [25].

Effet de la morphologie des nanoparticules. Avec le développement d'une grande diversité de morphologies, les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or balayent désormais la quasi-totalité du domaine visible ainsi que le proche infrarouge : l'effet de la morphologie est en effet plus marqué que ne l'est l'effet de taille [FIGURE I.11]. [24, 26]

Parmi le panel de géométries accessibles, le cas des nanobâtonnets est le plus adapté pour illustrer les effets de la morphologie nanoparticulaire. Une suspension colloïdale de nanobâtonnets, quelles que soient leurs dimensions, présente deux bandes d'extinction caractéristiques, associées à l'excitation de deux modes plasmoniques distincts : on parle de modes longitudinal et transversal en référence aux deux directions d'oscillation majeures du nuage électronique. Seul le mode longitudinal est fortement impacté par l'effet du rapport de forme, dont la position de la bande dépend linéairement [FIGURE I.12]. [28] Dans le cas des nanobipyramides, un comportement analogue est observé, si ce n'est que la composante longitudinale est plus fine par effet de pointe. Les nanotriangles plans, caractérisées par leur épaisseur, leur base et leur hauteur, présentent quant à eux trois modes de résonance distincts. [29] Le recours à des nanoparticules anisotropes mène ainsi à des modes de résonance plasmonique différents, qui élargissent énormément la plage de longueurs d'onde accessibles, tout en limitant les aspects diffusifs liés à l'augmentation en taille des objets.

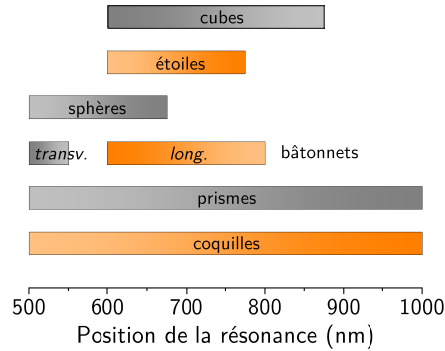


FIGURE I.11 – Domaines de longueur d'onde de la position de la résonance plasmonique de nanoparticules d'or en fonction de leur morphologie. Figure adaptée de [24,27].

Effet de l'environnement des nanoparticules. Modifier l'environnement des nanoparticules d'or, à travers un changement d'espèces stabilisantes en surface ou encore du solvant de dispersion, est à l'origine d'un décalage de la bande plasmonique. Cet effet est directement lié à la modification de la constante diélectrique ϵ_m du milieu environnant de la nanoparticule.

Influence de la constante diélectrique. En se limitant aux milieux non absorbants, plus le milieu est réfringent, c'est-à-dire plus la constante diélectrique ϵ_m est grande, plus la résonance plasmonique est décalée vers les hautes longueurs d'onde. Cet effet est d'autant plus marqué que la résonance sondée est modulable, à l'image de la réponse longitudinale par rapport à la réponse transversale dans le cas des nanobâtonnets ou des nanobipyramides. Cette sensibilité accrue est d'ailleurs largement exploitée à des fins de détection. [31]

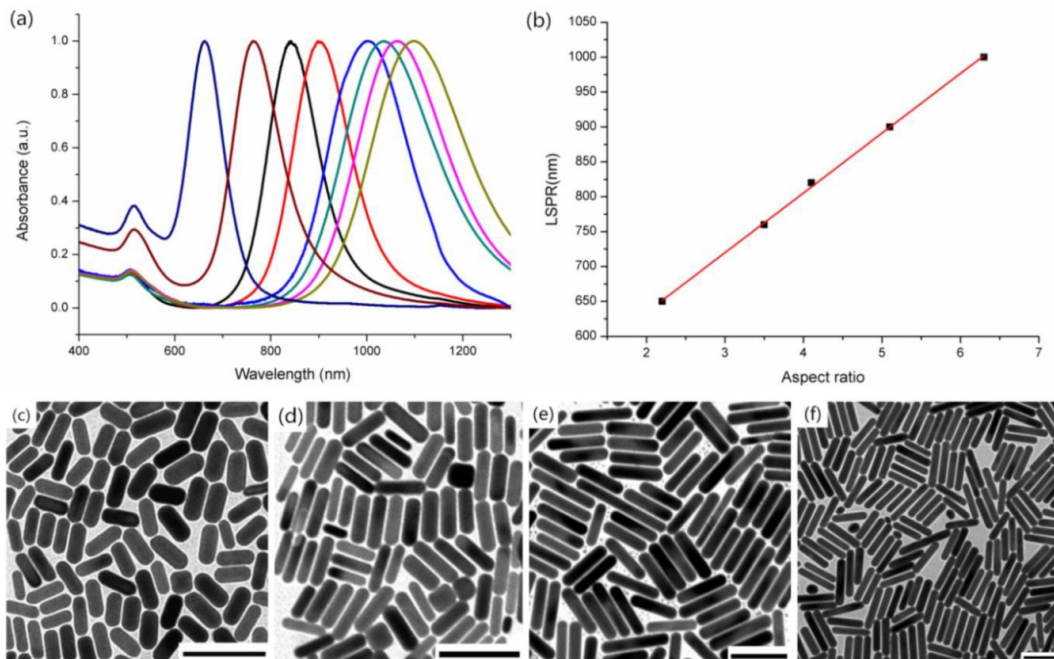


FIGURE I.12 – Caractérisations optiques et microscopiques de nanobâtonnets d'or. (a) Spectre d'extinction de suspensions colloïdales de nanobâtonnets de rapport de forme croissant (de la gauche à la droite). (b) Corrélation entre la position du plasmon longitudinal et le rapport de forme L/d des objets. (c-f) Images de microscopie électronique en transmission (TEM) des nanobâtonnets associées respectivement aux résonances longitudinales à (c) 650 nm, (d) 760 nm, (e) 920 nm et (f) 1000 nm. Échelle commune : 100 nm. Figure adaptée de [30].

Cas particulier des systèmes cœur-coquilles. Le développement de systèmes cœur-coquille a également permis d'étendre la modulation de la bande plasmonique à travers un contrôle de l'environnement nanoparticulaire. Des coquilles de silice ont par exemple été utilisées pour accroître la biocompatibilité des nanoparticules d'or en milieu biologique. Une conséquence indirecte de cette fonctionnalisation se lit dans le décalage de la bande plasmonique de l'or vers les plus hautes longueurs d'onde. [32, 33] Le cas inverse d'un cœur de silice et d'une coquille d'or illustre tout autant cet effet via une modulation de la réponse plasmonique en fonction de l'épaisseur de la coquille d'or [FIGURE I.13]. [34] D'autres systèmes couplant deux métaux, tels que l'or et l'argent, ont montré leur capacité à moduler la résonance plasmonique entre les deux résonances respectives de l'argent et de l'or en fonction de la composition relative en or et en argent initiale. [35]

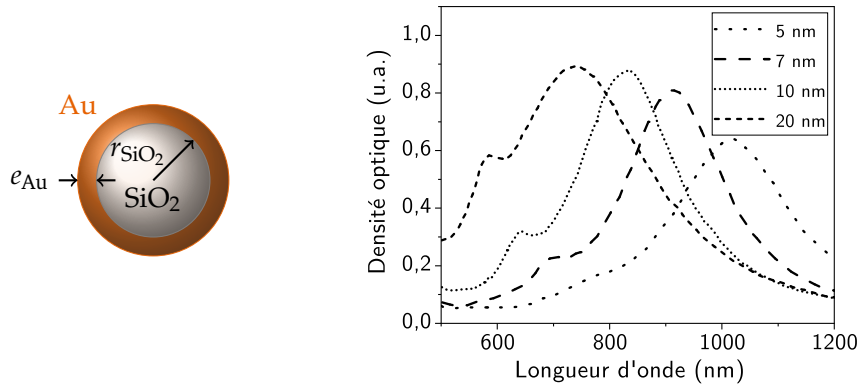


FIGURE I.13 – Modulation de la réponse plasmonique pour un système cœur-coquille $\text{SiO}_2@Au$. Le cœur présente un rayon $r_{\text{SiO}_2} = 60$ nm et la coquille une épaisseur e_{Au} variable. Figure adaptée de [34].

c. Modélisation de la réponse optique dans l'approximation quasi-statique

Le phénomène de résonance plasmonique localisée de surface est attribué à une oscillation résonante des électrons métalliques de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique incidente. Un modèle dynamique élémentaire permet d'appréhender ce phénomène dans le cas des nanosphères.

Les sections efficaces représentées tout au long de cette section ont été simulées numériquement à l'aide de codes PYTHON[®].

Première approche dynamique de la résonance plasmonique localisée de surface. On considère une nanoparticule sphérique de rayon a , modélisée par une sphère métallique uniformément chargée positivement – supposée immobile par analogie avec l'approximation de BORN-OPPENHEIMER – et un gaz d'électrons homogène chargé négativement de densité volumique électronique n [FIGURE I.14]. Dans l'approximation quasi-statique, pour laquelle $a \ll \lambda$, le champ électrique $\vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r}, t)$ auquel est soumis la nanoparticule est uniforme à l'échelle de l'objet : on se ramène donc à une seule dépendance temporelle du champ $\vec{E}_{\text{inc}}(t)$.



FIGURE I.14 – Modélisation d'une nanoparticule métallique d'une part par une sphère immobile et uniformément chargée positivement et d'autre par un gaz d'électrons mobile chargé négativement. La position du gaz d'électrons est repérée par le vecteur \vec{r} .

Le gaz d'électrons est soumis au champ électrique incident \vec{E}_{inc} de pulsation ω ainsi qu'au champ électrostatique \vec{E}_P généré par la sphère chargée positivement :

$$\vec{E}_{\text{inc}}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{\text{inc},0} \cos(\omega t) \quad \text{dans l'approximation quasi-statique} \quad (\text{I.5})$$

$$\vec{E}_P(\vec{r}) = \frac{n e}{3 \epsilon_0} \vec{r} \quad \text{pour } \|\vec{r}\| \leq a \quad (\text{I.6})$$

Sous excitation du champ incident \vec{E}_{inc} , le nuage électronique se comporte comme un oscillateur forcé de fréquence propre ω_{res} , conformément au principe fondamental de la dynamique,

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \omega_{\text{res}}^2 \vec{r} = -\frac{e}{m_e} \vec{E}_{\text{inc},0} \cos(\omega t) \quad \text{avec} \quad \omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{n e^2}{3 m_e \epsilon_0}} \quad (\text{I.7})$$

En se plaçant en régime sinusoïdal forcé, on en déduit le moment dipolaire fictif \vec{p} ainsi que la polarisation α de la particule :

$$\vec{p}(\omega, t) = \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{n e^2}{m_e} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2} \vec{E}_{\text{inc}}(t) = \epsilon_0 \alpha(\omega) \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad (\text{I.8})$$

$$\text{avec} \quad \alpha(\omega) = \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{n e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2} = 3 \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{\omega_{\text{res}}^2}{\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2} \quad (\text{I.9})$$

Ces résultats traduisent le fait que le nuage électronique entre en résonance dans le cas d'une excitation à la pulsation $\omega = \omega_{\text{res}}$. Pour l'or et l'argent, ce modèle prédit une résonance dans le domaine ultraviolet proche [TABLEAU I.2].

Métal	$n \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\omega_{\text{res}} \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{res}} \text{ (nm)}$
$_{47}\text{Ag}$	$5,86 \cdot 10^{28}$	$7,88 \cdot 10^{15}$	239
$_{79}\text{Au}$	$5,90 \cdot 10^{28}$	$7,91 \cdot 10^{15}$	238

TABLEAU I.2 – Position de la résonance plasmonique de nanoparticules d'argent et d'or dans le vide via une approche dynamique dipolaire dans l'approximation quasi-statique.

Le modèle dynamique échoue à discriminer les comportements plasmoniques en fonction de la nature du métal ou de son environnement, ce qui n'est pas surprenant puisqu'aucune paramétrisation de ces éléments n'y est intégrée.

Approche électromagnétique de la réponse optique des nanosphères dans l'approximation quasi-statique. Pour prendre en compte l'influence du métal, on se propose de décrire la nanoparticule par l'intermédiaire la constante diélectrique complexe de l'or $\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$. Le milieu environnant, quant à lui, est modélisé par un milieu diélectrique non absorbant de permittivité réelle ϵ_m [FIGURE I.15].



FIGURE I.15 – Modélisation de l'interaction entre une nanoparticule métallique sphérique avec une onde électromagnétique. \vec{p} désigne le vecteur polarisation de la nanoparticule d'or.

La résolution des équations de MAXWELL permet de déterminer l'expression des champs interne \vec{E}_{int} et externe \vec{E}_{ext} , en prenant en compte les conditions aux limites ainsi qu'en négligeant les effets de propagation spatiale. En coordonnées sphériques (r, θ, φ) et pour une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique incident $\vec{E}_{\text{inc}}(t) = E_{\text{inc}}(t) \vec{e}_z$ uniforme dans l'approximation quasi-statique, ces deux champs s'expriment selon

$$\vec{E}_{\text{int}}(\omega, t) = \frac{3 \varepsilon_m}{\underline{\varepsilon}(\omega) + 2 \varepsilon_m} \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad \text{uniforme au sein de la particule} \quad (\text{I.10})$$

$$\vec{E}_{\text{ext}}(\omega, t) = \vec{E}_{\text{inc}}(t) + \frac{3 E_{\text{inc}}(t)}{4 \pi r^3} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{\underline{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m}{\underline{\varepsilon}(\omega) - 2 \varepsilon_m} (3 \cos \theta \vec{e}_r - \vec{e}_z) \quad (\text{I.11})$$

On pourra alors remarquer que le champ électrique externe correspond à la somme des contributions du champ incident \vec{E}_{inc} et d'un champ associé à un dipôle électrostatique de moment dipolaire $\vec{p} = p \vec{e}_z$. Sachant que le champ \vec{E}_{dip} d'un dipôle électrostatique en un point $\vec{r} = r \vec{e}_r$ peut être approché dans l'approximation quasi-statique par

$$\vec{E}_{\text{dip}} = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{e}_r) \vec{e}_r - \vec{p}}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_m r^3} = \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_m} \left(\frac{3 p \cos \theta}{r^3} \vec{e}_r - \frac{p}{r^3} \vec{e}_z \right) \quad (\text{I.12})$$

le moment dipolaire fictif complexe $\underline{\vec{p}}$ de la particule admet pour expression

$$\underline{\vec{p}}(\omega, t) = 3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{\underline{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m}{\underline{\varepsilon}(\omega) + 2 \varepsilon_m} \vec{E}_{\text{inc}}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \underline{\alpha}(\omega) \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad (\text{I.13})$$

$$\text{avec } \underline{\alpha}(\omega) = 3 \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{\underline{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m}{\underline{\varepsilon}(\omega) + 2 \varepsilon_m} \quad (\text{I.14})$$

où $\underline{\alpha}$ désigne la polarisabilité complexe de la particule. [31, 36–38]

De la polarisabilité complexe $\underline{\alpha}$, on peut extraire la puissance lumineuse absorbée P_{abs} et la puissance lumineuse diffusée P_{diff} par la nanoparticule. En absence d'effets non linéaires, la réponse optique du matériau varie linéairement avec l'intensité lumineuse incidente I_{inc} , ce qui permet d'exprimer les sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{diff} en fonction de la pulsation ω de l'onde incidente. [15, 37] Il vient

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P_{\text{abs}}(\omega)}{I_{\text{inc}}} = \frac{9 \omega \varepsilon_m^{3/2}}{c} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2 \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{I.15})$$

$$\sigma_{\text{diff}}(\omega) = \frac{P_{\text{diff}}(\omega)}{I_{\text{inc}}} = \frac{3 \omega^4 \varepsilon_m^2}{2 \pi c^4} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right)^2 \frac{[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{[\varepsilon_1(\omega) + 2 \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{I.16})$$

Ces résultats permettent de mettre en évidence une exaltation des sections efficaces d'absorption et de diffusion pour une fréquence ω_{res} , correspondant à la fréquence de résonance du plasmon dipolaire, vérifiant

$$\varepsilon_1(\omega_{\text{res}}) + 2 \varepsilon_m \approx 0 \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_1(\omega_{\text{res}}) \approx -2 \varepsilon_m \quad (\text{I.17})$$

dans le cas où la permittivité imaginaire ε_2 est faible ou peu dispersée autour de ω_r . On parle de la condition de FRÖHLICH. Une illustration graphique de la condition de résonance est représentée en FIGURE I.16. Par ailleurs, la condition de résonance met en évidence l'influence de l'environnement sur la position de résonance plasmonique de surface, via la contribution de la permittivité diélectrique ε_m i.e. l'indice optique n du milieu. Plus le milieu environnant de la particule est réfractant, plus la résonance plasmon est décalée vers les longueurs d'onde élevées [FIGURE I.16 (c) & (d)]. Du point de vue de champ électrique, le champ électrique externe \vec{E}_{ext} au voisinage de la nanoparticule est fortement amplifié à la résonance. Cette spécificité a d'ailleurs permis le développement de la spectroscopie Raman exaltée de surface ou *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) en anglais.

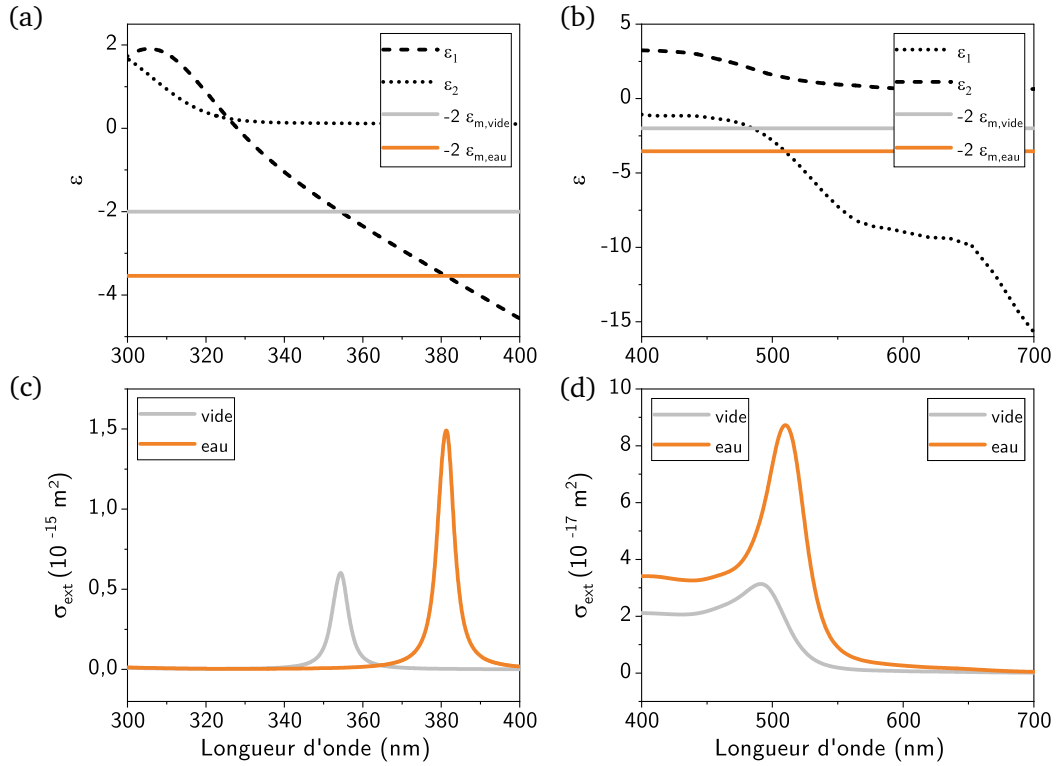


FIGURE I.16 – Permittivité complexe $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ de l'argent (a) et de l'or (b) en fonction de la longueur d'onde λ et corrélation avec les sections efficaces d'extinction simulées pour des nanoparticules sphériques d'argent (c) et d'or (d) de 5 nm de rayon placées dans le vide ($\epsilon_m = 1,00$) et dans l'eau ($\epsilon_m = 1,77$). L'intersection entre ϵ_1 et $-2\epsilon_m$ définit la position de la bande plasmonique.

Le modèle de DRUDE permet d'explicitier la fréquence de résonance $\omega_{res,Drude}$ qui vérifie la condition de FRÖHLICH

$$\omega_{res,Drude} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{1,inter}(\omega_{r,Drude}) + 2\epsilon_m}} \quad \text{avec} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m_e \epsilon_0}}, \text{ la pulsation plasma} \quad (\text{I.18})$$

Ce résultat met ainsi en avant la contribution des électrons de conduction et des électrons de valence au phénomène de résonance plasmonique. Dans le cas de l'argent, la résonance plasmonique est énergétiquement distante des transitions interbandes, si bien que seule la composante intrabande contribue à l'exaltation du confinement diélectrique de l'absorption. Dans le cas de l'or, la proximité énergétique des transitions interbandes avec la position de la résonance plasmonique rend la description plus complexe. L'absorption demeure toujours exaltée par le confinement diélectrique, si ce n'est qu'elle met désormais en jeu les transitions intrabandes et interbandes. [15]

Par ailleurs, l'analyse des sections efficaces permet de mettre en évidence la contribution prépondérante de l'absorption pour les nano-objets entrant dans le cadre de l'approximation quasi-statique ($a \ll \lambda$) : la signature diffuse, caractéristique de la diffusion de RAYLEIGH variant en $1/\lambda^4$, est négligeable dans la mesure où

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{abs}} \propto \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3 \ll 1 \quad (\text{I.19})$$

si bien que $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$. La puissance électromagnétique est dissipée majoritairement par absorption. Cependant, plus la dimension de la nanoparticule est importante, plus la contribution diffuse est grande, comme l'illustre la FIGURE I.17.

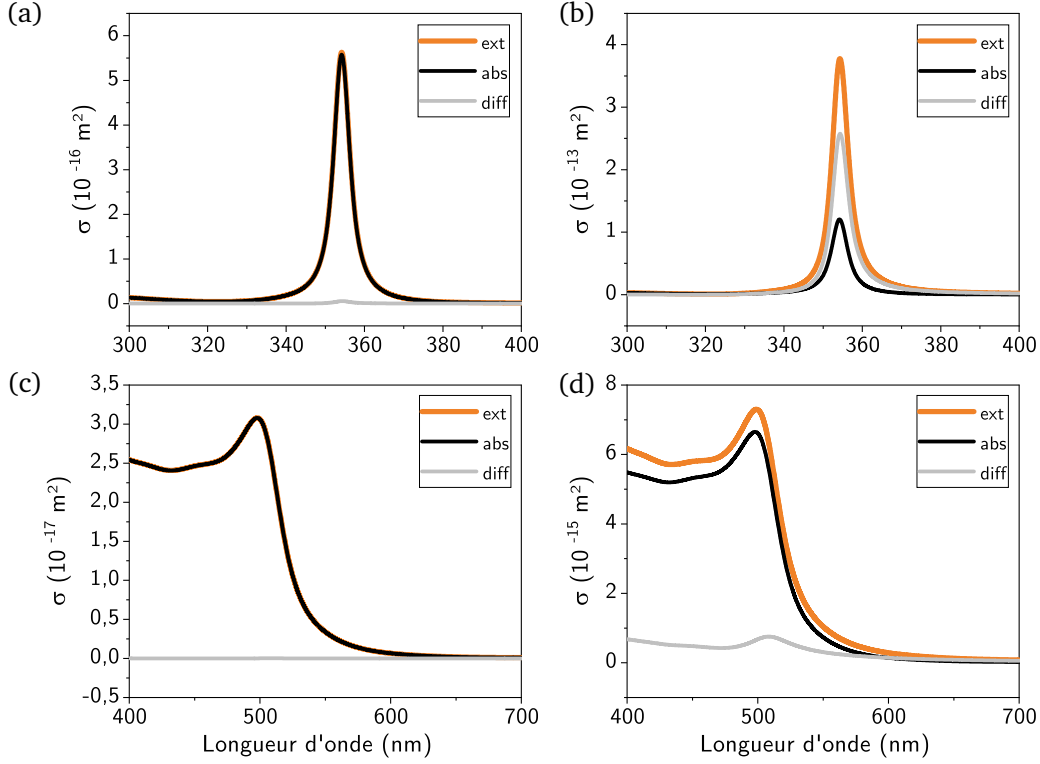


FIGURE I.17 – Simulations des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour des nanoparticules sphériques d'argent de rayon 5 nm (a) et 30 nm (b) et d'or de rayon de 5 nm (c) et 30 nm (d) dans le vide ($\epsilon_m = 1$). Plus la particule est de taille importante, plus la contribution diffusive est importante.

Vers d'autres géométries dans l'approximation quasi-statique. Expérimentalement, la corrélation entre la réponse optique et la forme des nano-objets met en évidence une forte dépendance des propriétés plasmoniques envers la géométrie des nanoparticules, à travers des bandes plasmoniques multiples et d'amplitudes inégales. Pour des nanoparticules non sphériques, une telle caractéristique optique découle d'une réponse dissymétrisée du système selon l'orientation de la particule vis-à-vis des différents axes de polarisation de l'onde incidente.

Dans le cas de l'approximation quasi-statique appliquée aux nano-objets anisotropes, seul le cas de l'ellipsoïde de révolution peut être résolu analytiquement. Ce modèle permet d'appréhender le comportement plasmonique de systèmes réels comme des nanobâtonnets et des nanobipyramides. Pour une polarisation de l'onde électromagnétique selon l'axe i , avec $i = x, y$ ou z associé respectivement au demi-axe a, b et c , la section efficace d'extinction σ_{ext} de l'ellipsoïde – approchée par la section efficace d'absorption σ_{abs} – est donnée par

$$\sigma_{\text{ext},i}(\lambda) \approx \sigma_{\text{abs},i}(\lambda) = \frac{2\pi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{V}{L_i^2} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{\left[\epsilon_1(\lambda) + \epsilon_m \frac{1-L_i}{L_i}\right]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2} \quad (\text{I.20})$$

où $V = \pi abc$ désigne le volume de l'ellipsoïde et où L_i , appelé facteur de dépolarisation, est un coefficient géométrique défini par

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u+l_i^2) \sqrt{(u+a)^2(u+b)^2(u+c)^2}} \quad (\text{I.21})$$

avec $l_x = a, l_y = b$ et $l_z = c$. [37, 39] Une première observation des résultats analytiques dans le cas des sphéroïdes met en évidence la proximité avec l'expression de la section efficace d'absorption dans

le cas des sphères, pour lesquelles $L_i = 1/3$. Dans le cas général, la réponse optique se traduit par trois signatures plasmoniques à des fréquences *a priori* différentes – dégénérées dans le cas d'une nanosphère – et associées aux trois axes de symétrie de l'ellipsoïde. Ainsi, à chaque direction de polarisation i correspond une réponse optique spécifique dont la fréquence plasmonique $\omega_{\text{res},i}$ vérifie, en première approximation,

$$L_i \varepsilon_1(\omega_{\text{res},i}) + (1 - L_i) \varepsilon_m = 0 \quad (\text{I.22})$$

En pratique, toutes les résonances sont observées en solution dans la mesure où l'agitation thermique assure une orientation aléatoire des nano-objets. [15] Il en résulte une section efficace d'extinction $\sigma_{\text{ext, moy}}$ moyennée sur l'ensemble des orientations et définie par

$$\sigma_{\text{ext, moy}}(\lambda) = \frac{\sigma_{\text{ext},x}(\lambda) + \sigma_{\text{ext},y}(\lambda) + \sigma_{\text{ext},z}(\lambda)}{3} \quad (\text{I.23})$$

Le cas des sphéroïdes, c'est-à-dire d'un ellipsoïde dont deux des demi-axes sont équivalents, est particulièrement étudié, dans la mesure où il décrit fidèlement le comportement optique des nanobâtonnets. [19] Leur réponse optique met en évidence deux résonances plasmoniques dont les positions ne dépendent que de la forme de l'objet, définie par l'excentricité $e = 1 - c^2/a^2$ ($e = 0$ pour une sphère et $e \rightarrow 1$ pour un fil infiniment fin) ou le rapport de forme [FIGURE I.18]. À nombre d'atomes ou à volume constants, que ce soit dans le cas de l'or ou de l'argent, la résonance plasmonique transversale est moins intense et moins modulable en longueur d'onde que ne l'est la bande longitudinale [FIGURE I.19]. Un tel résultat est généralisable à tout objet anisotrope présentant deux orientations principales, comme les nanobipyramides d'or.

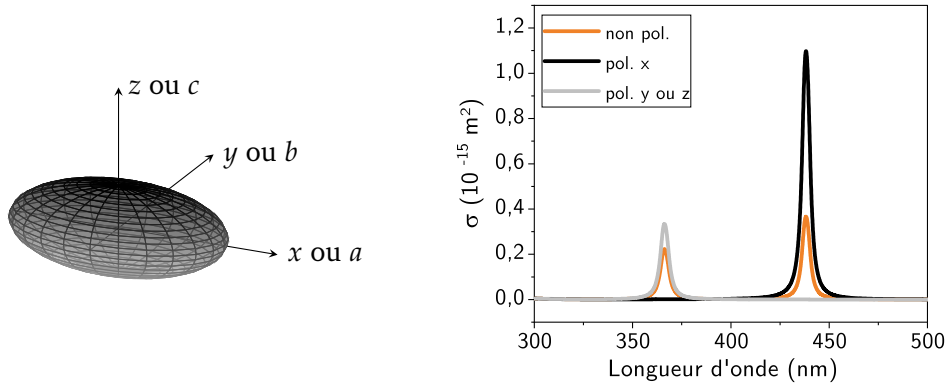


FIGURE I.18 – Réponse optique d'un ellipsoïde allongé d'argent de volume équivalent à une nanosphère de rayon $a = 5$ nm dans un milieu de permittivité relative $\varepsilon_m = 1,77$. L'ellipsoïde est défini par trois axes de paramètres a , b et c respectivement selon les axes x , y et z avec $a > b = c$ dans le cas d'un ellipsoïde allongé. L'ellipsoïde étudié d'excentricité $e = 0,8$ présente des signatures spectrales différentes selon la polarisation de la lumière incidente, correspondant aux deux dimensions principales de la structure.

Effet de structure : exemple du système coeur-coquille. Comme nous l'avons vu précédemment la présence d'une coquille de composition différente du matériau de cœur modifie la réponse optique du nano-objet. Ainsi, en prenant en compte les interfaces mises en jeu entre le matériau de cœur, le matériau de la coquille et le milieu environnant de constantes respectives ε_{int} , ε_{ext} et ε_m , on peut modéliser la réponse optique d'un système nanosphérique coeur-coquille dans l'approximation quasi-statique selon

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{6 \pi V \varepsilon_m^{1/2}}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{(\varepsilon_{\text{ext}} - \varepsilon_m)(\varepsilon_{\text{int}} + 2 \varepsilon_{\text{ext}}) + p_i (\varepsilon_{\text{int}} - \varepsilon_{\text{ext}})(\varepsilon_m + 2 \varepsilon_{\text{ext}})}{(\varepsilon_{\text{ext}} - 2 \varepsilon_m)(\varepsilon_{\text{int}} + 2 \varepsilon_{\text{ext}}) + 2 p_i (\varepsilon_{\text{int}} - \varepsilon_{\text{ext}})(\varepsilon_{\text{ext}} - \varepsilon_m)} \right) \quad (\text{I.24})$$

où V désigne le volume du cœur et $p_{\text{int}} = D_{\text{int}}^3 / (D_{\text{int}} + d)^3$ la fraction de matériau interne avec D_{int} , le diamètre de la nanosphère de cœur et d , l'épaisseur de la coquille. [15] En pratique, la réponse

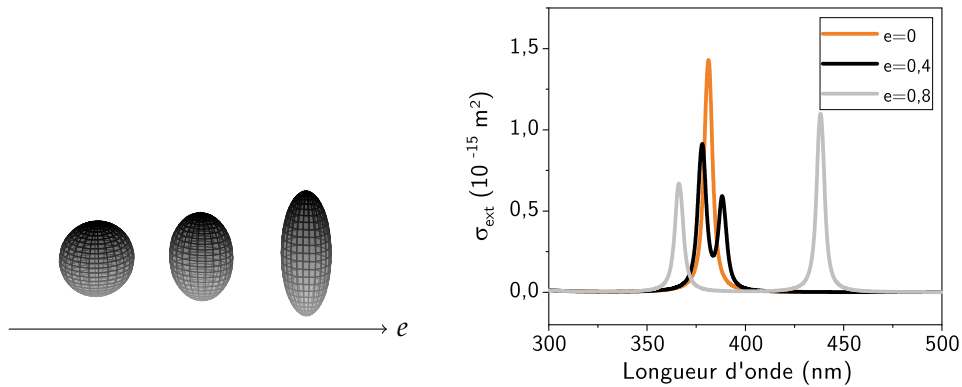


FIGURE I.19 – Influence de la géométrie sur la section efficace d'extinction pour un ellipsoïde allongé d'argent de volume équivalent à une nanosphère de 5 nm de rayon. L'excentricité e de la structure vaut respectivement $e = 0$ (sphère), $e = 0,4$ et $e = 0,8$.

plasmonique d'un système cœur-coquille dépend fortement de la nature des matériaux considérés, au point de faire apparaître des élargissement de bandes voire de nouvelles résonances : le cas de coquilles d'or autour de nanosphères de silice en est un exemple, où les deux interfaces métal-diélectrique ont chacune leur résonance [FIGURE I.13]. Cependant, dans le cas des milieux non absorbants comme le cas de la silice en tant que matériau de coquille, les comportements sont analogues aux effets de milieu avec un décalage vers le rouge et une exaltation du signal pour les coquilles plus réfringentes [FIGURE I.20].

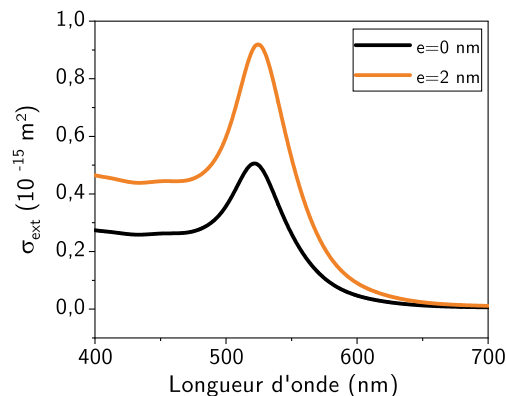


FIGURE I.20 – Illustration de l'effet de structure à travers un système cœur-coquille. Comparaison de la réponse optique simulée d'une nanosphère d'or de rayon $a = 5$ nm et d'une nanosphère d'or de rayon $a = 5$ nm entourée d'une coquille de silice d'épaisseur $d = 2$ nm ($\epsilon_{\text{ext}} = 2,13$) en milieu aqueux $\epsilon_{\text{m}} = 1,77$.

d. Au-delà de l'approximation quasi-statique : vers la théorie de MIE

Dès lors que la taille des nanoparticules tend vers la longueur d'onde de l'onde incidente, c'est-à-dire au-delà de plusieurs dizaines de nanomètres, le nano-objet est soumis à un champ électromagnétique non uniforme à l'origine de modes de résonance d'ordres plus élevés, aussi appelées résonances multipolaires. D'un point de vue classique, le système plasmonique ne peut plus être décrit uniquement par un dipôle, à l'image de la description quadrupolaire proposée en FIGURE I.21. Qui plus est, l'excitation des différents modes de résonance n'est pas exclusive. Certains peuvent être en effet excités simultanément à des amplitudes différentes à une longueur d'onde donnée, ce qui peut conduire à une complication des spectres.

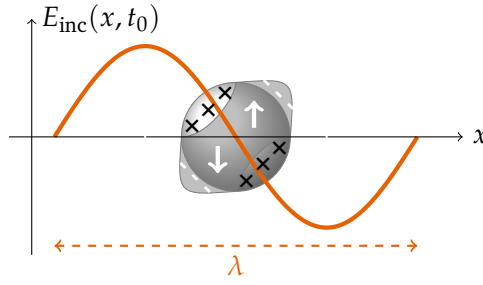


FIGURE I.21 – Illustration graphique du mode de résonance plasmonique quadripolaire intervenant pour de nano-objets de dimension de l'ordre de la longueur d'onde.

Pour décrire un tel système, où l'approximation quasi-statique n'est plus valable, il est désormais nécessaire de prendre en compte explicitement la dépendance spatiale du champ électrique incident, c'est-à-dire un effet de retard dû à la propagation du champ. Si la démarche de résolution est analogue à l'approche quasi-statique, ce n'est qu'en 1908 que le physicien allemand Gustav MIE parvient à expliciter analytiquement les réponses optiques de nanosphères à l'aide d'un développement multipolaire du champ électromagnétique [FIGURE I.22]. [40] Les expressions analytiques des sections efficaces de diffusion σ_{diff} et d'extinction σ_{ext} dans le cadre de la théorie de MIE s'écrivent [15, 37]

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{\lambda^2}{2 \varepsilon_m} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell + 1) \left(|a_{\ell}|^2 + |b_{\ell}|^2 \right) \quad (\text{I.25})$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{2 \varepsilon_m} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell + 1) \text{Re} (a_{\ell} + b_{\ell}) \quad (\text{I.26})$$

où la section efficace d'absorption se déduit par $\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{diff}}$ et où les paramètres complexes a_{ℓ} et b_{ℓ} sont définis par

$$a_{\ell} = \frac{\underline{m} \psi_{\ell}(\underline{m}x) \psi'_{\ell}(x) - \psi_{\ell}(x) \psi'_{\ell}(\underline{m}x)}{\underline{m} \psi_{\ell}(\underline{m}x) \xi'_{\ell}(x) - \xi_{\ell}(x) \psi'_{\ell}(\underline{m}x)} \quad (\text{I.27})$$

$$b_{\ell} = \frac{\psi_{\ell}(\underline{m}x) \psi'_{\ell}(x) - \underline{m} \psi_{\ell}(x) \psi'_{\ell}(\underline{m}x)}{\psi_{\ell}(\underline{m}x) \xi'_{\ell}(x) - \underline{m} \xi_{\ell}(x) \psi'_{\ell}(\underline{m}x)} \quad (\text{I.28})$$

$$\text{avec } x = 2\pi \varepsilon_m^{1/2} \frac{a}{\lambda} \quad \text{et} \quad \underline{m} = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right)^{1/2} \quad (\text{I.29})$$

ϕ_{ℓ} , ξ_{ℓ} (respectivement ϕ'_{ℓ} et ξ'_{ℓ}) désignent les fonctions de RICCATI-BESSEL d'ordre ℓ (respectivement leurs dérivées). Sans s'appesantir avec une interprétation mathématique, il convient d'extraire le sens physique de ces expressions analytiques. Remarquons notamment que les sections efficaces s'écrivent comme des développements en ℓ , où ℓ correspond à l'ordre de développement multipolaire : $\ell = 1$ cache la résonance dipolaire, $\ell = 2$ la résonance quadripolaire, etc.

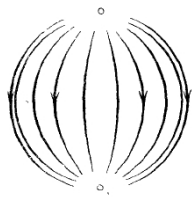


Fig. 3. Erste elektrische Partial-schwingung.

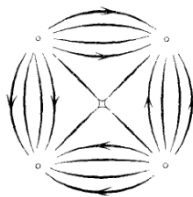


Fig. 5. Zweite elektrische Partial-schwingung.

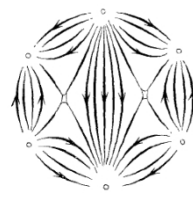


Fig. 7. Dritte elektrische Partial-schwingung.

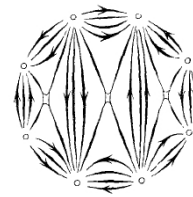


Fig. 9. Vierte elektrische Partial-schwingung.

FIGURE I.22 – Allure des multipôles et des lignes de champ associées pour les différents ordres de résonance plasmonique, d'après la publication historique de MIE. Traduction de l'allemand : Fig. 3. Oscillation électrique du premier ordre - Fig. 5. Oscillation électrique du second ordre - Fig. 7. Oscillation électrique du troisième ordre - Fig. 9. Oscillation électrique du quatrième ordre. Figure issue de [40].

Pour les tailles intermédiaires, un développement limité en x des fonctions de BESSEL donne accès à des expressions approchées des sections efficaces, dont l'ordre le plus bas permet de retrouver les sections efficaces σ_{abs} et σ_{diff} dans l'approximation quasi-statique. En particulier, on peut notamment extraire la polarisabilité d'une sphère de volume $V = \frac{4}{3} \pi a^3$ pour le premier mode de la théorie de MIE

$$\underline{\alpha} = 3 \varepsilon_m V \frac{1 - \frac{1}{10} (\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m) x^2}{\left(1 + 3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}\right) - \frac{1}{10} (\varepsilon(\omega) + 10 \varepsilon_m) x^2 - i \frac{4 \pi^2 \varepsilon_m^{3/2} V}{3 \lambda^3}} \quad (\text{I.30})$$

où $x = \frac{\pi a}{\lambda} = \frac{a \omega}{2c}$ est un paramètre de taille. Comparée à la solution quasi-statique (I.14), la polarisabilité dans le modèle de MIE fait notamment apparaître des termes quadratiques en x traduisant l'effet de retard du champ incident. Le terme imaginaire au dénominateur, quant à lui, correspond à la désexcitation plasmonique par émission photonique, dont la probabilité est d'autant plus grande que la taille de la nanoparticule est grande. [41]

Des approches numériques permettent d'ailleurs d'interpréter les comportements observés expérimentalement. Pour les nanoparticules de grande taille, le décalage expérimental vers le rouge de la bande plasmonique ainsi que son élargissement tirent leur origine d'effets cumulés : déplacement de la bande dipolaire vers les hautes longueurs d'onde, apparition de bandes multipolaires à plus courtes longueurs d'onde et prédominance de la diffusion sur l'absorption [FIGURE I.23].

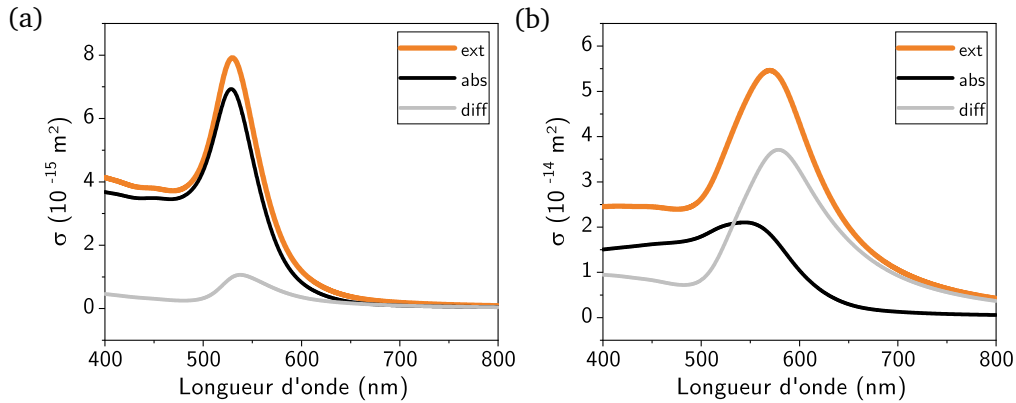


FIGURE I.23 – Réponse optique simulée dans le cadre de la théorie de MIE d'une nanosphère de rayon $a = 25$ nm (a) et $a = 50$ nm (b) en milieu aqueux $\varepsilon_m = 1,77$.

L'approche de MIE a par ailleurs été étendue à d'autres systèmes tels que les ellipsoïdes ou encore les systèmes sphériques cœur-coquille. [42] Pour autant, pour toute autre géométrie, aucune résolution analytique n'est accessible justifiant le recours des approches via la méthode des éléments finis, qui sera abordée au sein des chapitres III et IV de ce manuscrit.

B. Devenir du plasmon localisé de surface : genèse de porteurs de charge chauds

Derrière le phénomène de résonance plasmonique localisée de surface, les mécanismes de relaxation du plasmon, c'est-à-dire les voies de dissipation de l'énergie photonique absorbée par la nanoparticule, sont au centre de toutes les attentions dans le but d'en tirer profit chimiquement. [43, 44]

1. Dynamique du plasmon localisé de surface

a. Processus radiatifs et non radiatifs de relaxation

Une nanoparticule plasmonique soumise à une onde électromagnétique présente deux voies de dissipation de l'énergie photonique incidente : d'une part, les phénomènes non radiatifs, associés à l'excitation de porteurs de charge hauts en énergie (électrons et trous) et à leur relaxation ; d'autre part, les phénomènes radiatifs de diffusion élastique ou de réémission.

Taux de relaxation du plasmon et contributions radiatives et non radiatives. Le taux de relaxation du plasmon de surface Γ peut se décomposer selon

$$\Gamma = \Gamma_{nr} + \omega^2 \Gamma_r \quad (I.31)$$

avec ω , la pulsation de l'onde et où Γ_r et Γ_{nr} désignent les taux de relaxation relatif aux phénomènes radiatifs et non radiatifs. [45] Pour autant, la contribution relative de chaque voie de relaxation est modulée par les caractéristiques de la nanoparticule et de son environnement. Dans la plupart des cas, les critères de taille prédominent : plus la taille de la nanoparticule est importante, plus la contribution diffusivo radiative est importante. Par ailleurs, la dépendance de Γ en ω^2 illustre que les phénomènes non radiatifs dominent pour des résonances plasmoniques de faible énergie. [31] On se propose de se limiter à la description des processus de relaxation non radiatifs, dans la mesure où ils seront les seuls à pouvoir être exploités pour activer des transformations chimiques.

b. Processus non radiatifs de décroissance du plasmon localisé de surface

Devenir du plasmon localisé de surface. À l'issue du phénomène d'absorption, qui selon la longueur d'onde peut impliquer aussi bien des transitions intrabandes qu'interbandes, l'énergie absorbée est à l'origine de la formation de paires électron-trou à l'échelle de 1 – 100 fs [FIGURE I.24 (a)].

La distribution électronique hors équilibre résultante est amenée à relaxer par diffusion électronique, c'est-à-dire par interactions électrostatiques entre électrons, pour mener à une thermalisation du système électronique en un temps caractéristique de l'ordre de 1 ps. Les paires électron-trou de hautes énergies, notamment interbandes, relaxent pour générer des paires plus basses en énergie, principalement intrabandes. La distribution électronique, initialement hors équilibre, atteint alors la distribution de quasi-équilibre de FERMI-DIRAC [FIGURE I.24 (b)]. On peut donc considérer que la relaxation élec-

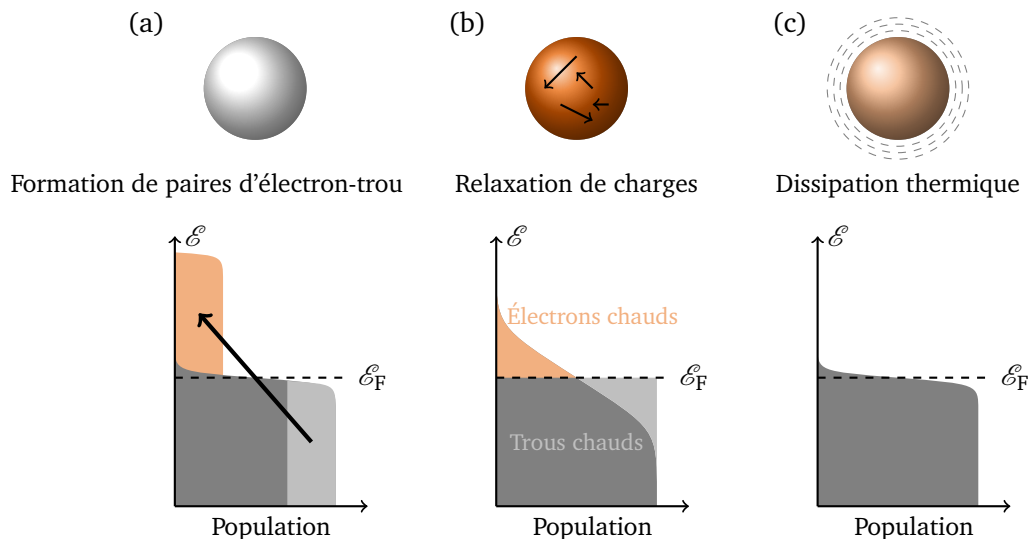


FIGURE I.24 – Devenir du plasmon localisé de surface. (a) L'énergie du plasmon permet la formation de paires électron-trou à l'origine d'une distribution des charges hors équilibre. (b) Une redistribution énergétique selon la statistique de FERMI-DIRAC des charges est assurée par diffusion électronique. (c) Le système atteint l'équilibre thermique par relaxation électron-phonon et phonon-phonon permettant la dissipation de l'énergie par voie thermique. Figure inspirée de [31, 46].

tronique n'est autre qu'une réorganisation énergétique du remplissage de la structure de bandes. [31] À ce stade, le système électronique n'est pourtant pas à l'équilibre avec le réseau.

Ainsi, à l'échelle de 1 – 5 ps, les interactions électrons-phonons aboutissent à une thermalisation du système électronique avec le réseau sous forme d'une dissipation d'énergie thermique à l'échelle de la nanoparticule entière. Un dernier processus de dissipation phonons-phonons entre le réseau et l'environnement nanoparticulaire mène à un retour à l'équilibre thermique sur une échelle de temps qui varie de 100 ns à 10 ns [FIGURE I.24 (c)].

Taux de relaxation non radiatif. Compte tenu des différents phénomènes de relaxation non radiatif, le taux de relaxation non radiatif Γ_r peut être décomposé selon la loi de MATTHIESSEN

$$\Gamma_{nr} = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{ph-ph} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{ph-ph}} \quad (I.32)$$

La loi de MATTHIESSEN découple ainsi les contributions des relaxations diffusives entre électrons e – e, entre électrons et phonons e – ph et entre phonons ph – ph, avec des temps caractéristiques propres [TABLEAU I.3].

τ_{e-e}	τ_{e-ph}	τ_{ph-ph}
100 fs - 1 ps	1 - 5 ps	100 ps - 10 ns

TABLEAU I.3 – Temps caractéristiques des phénomènes de relaxation non radiatif dans la dynamique de retour à l'équilibre de la résonance plasmonique localisée de surface. Les temps caractéristiques sont issues de mesures spectroscopiques pompe-sonde femtoseconde. [31, 46]

À l'issue de la relaxation non radiative entre électrons, le système atteint une situation de quasi-équilibre de FERMI-DIRAC pour laquelle les électrons et les trous promus sont haut en énergie. On parle alors de porteurs de charge chauds ou encore d'électrons et de trous chauds, qui font l'objet d'une attention particulière pour leur capacité à activer des transformations chimiques.

2. Des porteurs de charge chauds

Pourquoi parle-t-on d'électrons chauds? Au cours de la relaxation plasmonique, le système électronique atteint un état de quasi-équilibre à l'issue de la diffusion électronique. Le système électronique suit alors une distribution de FERMI-DIRAC [FIGURE I.24 (b)] sans que l'équilibre avec le réseau ne soit atteint. Du point de vue de la distribution de FERMI-DIRAC qui ne dépend que de l'énergie de FERMI \mathcal{E}_F et la température T , tout se passe comme si le système électronique était à une température électronique fictive T_{elec} supérieure à la température $T_{réseau}$ du réseau [ENCART I.1]. On parle donc d'électrons chauds et, de façon équivalente, de trous chauds en référence à la température T_{elec} particulièrement élevée. Le système peut être décrit comme deux sous-systèmes thermodynamiques couplés de températures différentes T_{elec} et $T_{réseau}$, amenés à atteindre un équilibre thermique. [31, 39]

ENCART I.1 - Peuplement de bandes et distribution de FERMI-DIRAC.

Par analogie avec le peuplement des orbitales moléculaires, le remplissage des bandes repose sur un principe de minimisation d'énergie en accord avec le principe d'exclusion de PAULI. Pour autant, à température non nulle, des bandes au-delà du niveau de FERMI peuvent être peuplées : en effet, la population $\mathcal{D}(\mathcal{E})$ d'une bande à l'énergie \mathcal{E} est donnée par

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = f(\mathcal{E}) \mathcal{N}(\mathcal{E}) \quad (I.33)$$

où $\mathcal{N}(\mathcal{E})$ désigne la densité d'état d'énergie \mathcal{E} et $f(\mathcal{E})$ la distribution de FERMI-DIRAC. La distribution $f(\mathcal{E})$ traduit la fraction des états d'énergie \mathcal{E} peuplés à la température T avec

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{k_B T}\right\} + 1} \quad (\text{I.34})$$

où k_B désigne la constante de BOLTZMANN et \mathcal{E}_F l'énergie de FERMI.

Graphiquement, l'allure de la fonction de distribution de FERMI-DIRAC en fonction de la température est donnée en FIGURE I.25.

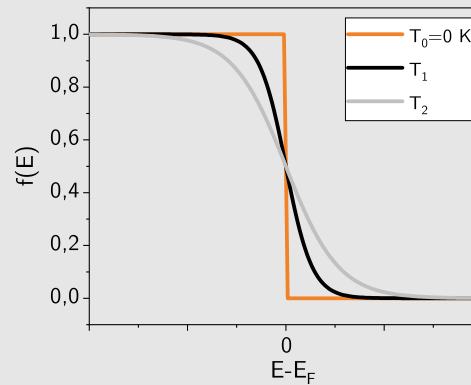


FIGURE I.25 – Allure de la fonction de distribution de FERMI-DIRAC en fonction de la température avec $0 < T_1 < T_2$.

Bilan d'étape.

En plus de présenter des propriétés optiques modulables qui découlent du phénomène de résonance plasmonique de surface, les nanoparticules d'or exaltent des propriétés électroniques et des propriétés thermiques hors du commun du fait de la relaxation de l'excitation plasmonique. Ces propriétés en font un objet d'étude grandissant dans des domaines très diversifiés, qui vont de l'étude de réactions chimiques activées plasmoniquement à la thérapie thermique exploitant la capacité d'échauffement des nano-objets.

PARTIE 2. De la relaxation plasmonique à l'activation de transformations (électro)chimiques

A. Des exemples d'activation plasmonique, des mécanismes diversifiés

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses équipes se sont penchées sur l'activation plasmonique de transformations chimiques à la surface de nanoparticules d'or, sans que les mécanismes sous-jacents ne soient clairement élucidés. Parmi les processus pouvant être à l'origine de l'activation des dites transformations, trois principaux mécanismes sont à prendre en compte : l'activation par transfert électronique via les porteurs de charge chauds, l'activation des espèces réactives dans le champ exalté en surface et l'activation thermique due à l'échauffement localisé de la nanoparticule [FIGURE I.26]. Les mécanismes en question découlent des conséquences directes de l'excitation plasmonique et des différentes voies de relaxation du plasmon. Bien que leur efficacité soit encore difficile à évaluer, les perspectives sont prometteuses du fait de la capacité d'absorption importante des nanoparticules. Pour autant, discriminer ces différents mécanismes n'est pas si aisé [47, 48]. Nous nous proposons dans cette partie de revenir sur quelques exemples d'activation où un des mécanismes prédomine.

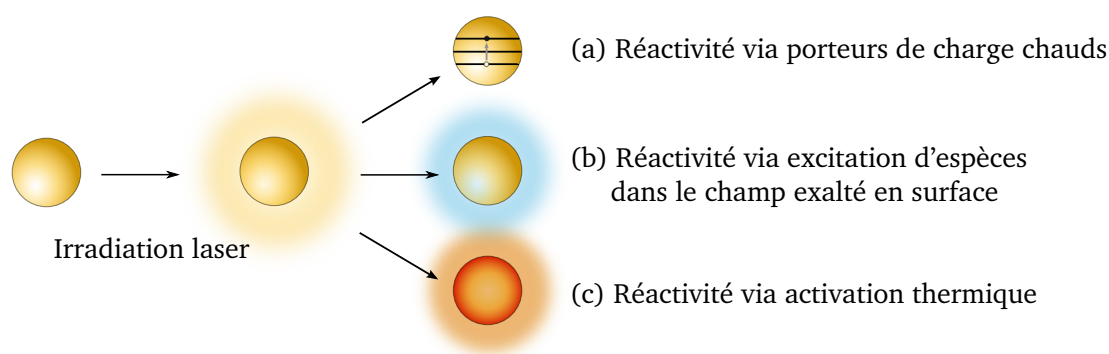


FIGURE I.26 – Mécanismes d'activation de transformations à la surface de nanoparticules d'or sous excitation plasmonique. (a) Porteurs de charge chauds. (b) Excitation d'espèces dans le champ exalté de surface. (c) Effet thermique. Figure inspirée de [48].

1. Activation de transformations par transfert électronique via des porteurs de charge chauds

Le processus en question suppose un transfert électronique entre la nanoparticule d'or et un système électrochimique à son voisinage direct. Parmi les espèces électroactives exploitées dans la littérature, on trouve notamment des complexes métalliques aptes à être oxydés ou réduits, des molécules activables telles que le monoxyde de carbone ou l'isopropanol [49, 50] et enfin des espèces monomériques, comme l'aniline ou le thiophène, qui sont susceptibles d'initier une polymérisation, une fois activées sous forme radicalaire.

De nombreux travaux se sont focalisés sur les réactions de polymérisation assistées par effet plasmon. L'équipe de J.-C. LACROIX s'est notamment penchée sur l'étude de sels de diazonium modifiés par un thiophène pour pouvoir polymériser. [51] Un film organique de bistiénylbenzène (BTB) a préalablement été généré à la surface de nanostructures d'or par réduction spontanée du sel de diazonium : le greffage permet un couplage fort avec l'or. Après une excitation plasmonique en présence du monomère non greffé, les auteurs ont pu détecter par microscopie électronique à balayage la présence de polymère au voisinage des nanostructures [FIGURE I.27 (a)]. Cette polymérisation est *a priori* imputable aux trous chauds, comme l'appuie l'anisotropie de la polymérisation localisée au niveau des points chauds³. Les auteurs ont par ailleurs établi que l'utilisation d'une lumière polarisée permet d'être sélectif de certains points chauds [FIGURE I.27 (b)]. Ces propriétés ont d'ailleurs été étendues à d'autres

3. zones où le champ électromagnétique est fortement exalté du fait de l'effet de confinement plasmonique et de l'accumulation des porteurs de charge chauds

monomères polymérisables non greffables, tels que le styrène, le divinylbenzène ou encore le méthacrylate de méthyle, sur des nanoparticules anisotropes. La polymérisation a ainsi pu être observée à la surface de nanobipyramides, malgré l'absence d'initiateurs [FIGURE I.27 (c) & (d)]. [52]

Ainsi, la géométrie de la nanoparticule, la longueur d'onde et la polarisation de la lumière incidente sont autant de paramètres permettant de contrôler la localisation de la polymérisation. Toutefois, ces études peinent à prouver explicitement les causes à l'origine des phénomènes observés.

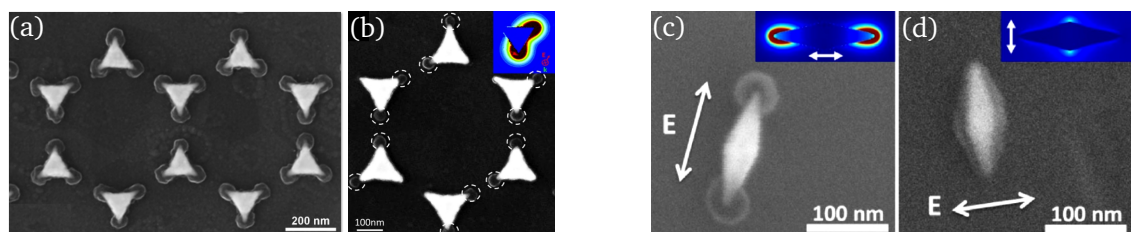


FIGURE I.27 – Exemples de polymérisation contrôlée par irradiation plasmonique sous effet de porteurs de charge chauds. (a) & (b) Greffage et polymérisation du diazonium de bithiénylbenzène (BTB) sur nanotriangles photolithographiés sous lumière non polarisée (a) et sous lumière polarisée (b). *Insert*. Simulation du champ électrique au voisinage de la nanoparticule. (c) & (d) Polymérisation du divinylbenzène (DVB) sur nanobipyramides d'or sous lumière polarisée. *Insert*. Simulation du champ électrique au voisinage de la nanoparticule. Figures issues de [51, 52].

2. Activation de transformations par effet thermique

Une des voies principales de relaxation du plasmon met en jeu un échauffement de la nanoparticule et du milieu environnant par diffusion. Si l'amplitude de cet échauffement localisé est fortement dépendante de l'intensité de l'irradiation et de l'environnement des nano-objets, des irradiations continues peuvent aboutir à des élévations de température de plusieurs dizaines de degrés voire atteindre la centaine de degrés à proximité de nanoparticules. De telles températures sont alors amplement suffisantes pour activer localement des transformations cinétiquement bloquées. [48]

Les exemples de polymérisation thermo-induites sont nombreux, que ce soit avec des monomères siloxanes ou à partir d'architectures à base de motifs éthyléniques et acétyléniques thiolées pour un greffage à la surface des nanoparticules. [53,54] À l'échelle moléculaire, des réactions de décomposition peuvent être activées thermiquement. Des auteurs ont notamment pu détecter la libération du radical $\text{SO}_2^{\bullet-}$ par décomposition thermique des ions dithionite $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ suite une élévation de température locale de $\Delta T \sim 10 \text{ K}$ [ENCART I.2] au voisinage des points chauds des agrégats de nanosphères d'or. La détection du radical a été permise via une réaction de réduction d'une sonde, le méthylviologène, dont la modification de la réponse Raman a pu être mesurée [FIGURE I.28]. [55]

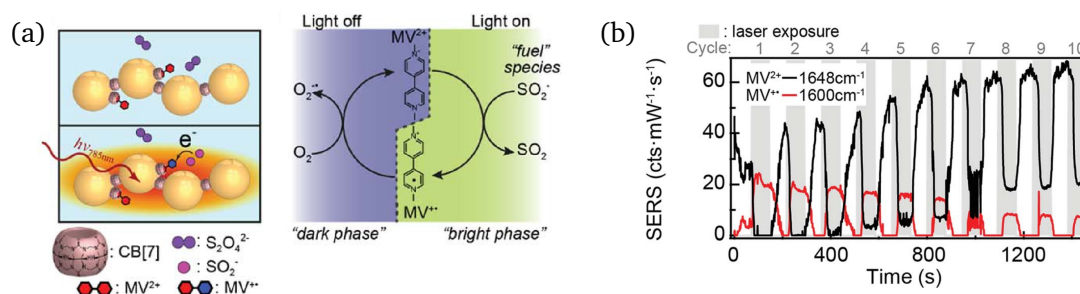


FIGURE I.28 – Exemple d'activation thermique de transformation sous contrôle plasmonique. Des nanosphères d'or sont agrégées en présence de cucurbiturile CB[7], de méthylviologène MV^{2+} et de dithionite $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Sous irradiation, l'échauffement localisé des points de contact entre les nanoparticules permet la dissociation thermoactivée des ions dithionite $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en ions $\text{SO}_2^{\bullet-}$. La libération de $\text{SO}_2^{\bullet-}$ permet ensuite la réduction du méthylviologène (a) qui peut être détecté en Raman (SERS) (b). Figures issues de [55]

3. Activation de transformations par voie photochimique due au champ électromagnétique exalté en surface

Une nanoparticule d'or excitée à la résonance plasmon présente à sa surface un champ électromagnétique confiné et intense. Or, dans le cadre de photopolymérisation, un seuil d'intensité lumineuse est nécessaire pour activer un photoinitiateur. En présence d'un champ électromagnétique intense, ce seuil est abaissé, si bien qu'il est envisageable d'exploiter la force du champ électromagnétique au niveau des points chauds pour favoriser le caractère localisé de la réaction.

Cet effet a pu être démontré par l'équipe de O. SOPPERA dans le cas d'une polymérisation d'un tétraacrylate PETA. [48] Pour pouvoir polymériser, l'acrylate PETA doit être activé par un radical aminoalkyle noté MDEA[•], lui-même généré par l'excitation d'un photosensibilisateur EY à $\lambda = 532$ nm. Les auteurs ont alors irradié des nanosphères d'or dans un mélange EY-MDEA-PETA pendant une durée inférieure à la durée seuil de photopolymérisation t_T , nécessaire pour observer une polymérisation en absence de nanoparticules d'or. Les observations en microscopie électronique mettent en évidence une polymérisation dans le cas du mélange EY-MDEA-PETA [FIGURE I.29 (a)], alors qu'elle n'est pas observée dans le cas du mélange MDEA-PETA [FIGURE I.29 (b)]. L'absence de polymérisation en absence de EY traduit l'incapacité des nanoparticules à générer le radical MDEA[•] via des trous chauds. Les effets thermiques ont été négligés grâce à des échantillons très dilués en nanoparticules [ENCART I.2]. Seul l'effet de champ proche peut alors expliquer l'activation de la photopolymérisation, en deçà du seuil temporel t_T .

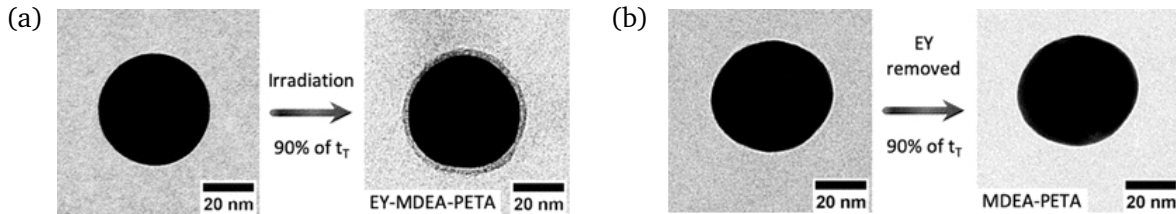


FIGURE I.29 – Exemple de photopolymérisation activée sous l'effet de l'exaltation de champ de surface. Comparaison de deux expériences de photopolymérisation dans un mélange EY-MDEA-PETA (a) et MDEA-PETA (b) pour une irradiation de la nanoparticule et du photosensibilisateur à $\lambda = 532$ nm pendant une durée inférieure à la durée seuil de photopolymérisation t_T . Figure issue de [48].

ENCART I.2 - Estimer la contribution de l'échauffement thermique

En dehors d'expériences où les effets photothermiques sont recherchés comme en thérapie plasmonique, l'effet d'échauffement des nanoparticules d'or n'est pas souhaité : une élévation locale de la température peut par exemple initier une polymérisation par formation d'espèces radicalaires réactives. La mesure expérimentale de la température au voisinage des nanoparticules d'or n'est malheureusement pas aisée, bien que des thermomètres moléculaires aient fait leur apparition. [56]

De nombreuses publications se contentent d'évaluer l'élévation en température de la nanoparticule à l'aide d'un modèle de diffusion thermique. En particulier, dans le cas d'une nanosphère de rayon r_{NP} irradiée, l'élévation en température ΔT peut être estimée par

$$\Delta T = \frac{\eta_{abs} I_0 r_{NP}}{4 \kappa_{env}} \quad \text{avec} \quad \eta_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi r_{NP}^2} \quad (\text{I.35})$$

où I_0 désigne l'irradiance au niveau de la nanoparticule, σ_{abs} et η_{abs} la section efficace et l'efficacité d'absorption de la nanoparticule et κ_{env} la conductivité thermique de l'environnement qui entoure la nanoparticule. [57] À titre d'exemple, une irradiation supérieure à 20 000 fois l'irradiance totale du spectre solaire est nécessaire pour monter de $\Delta T = 1$ K la température d'une nanosphère d'argent

de 15 nm ($\eta_{\text{abs}} \sim 15$) irradiée à 390 nm. Ce résultat met ainsi en évidence que des montées en température élevées ne peuvent être atteinte à l'échelle de la nanoparticule unique qu'avec des lasers de fortes puissances. [58] En revanche, ce raisonnement n'est plus valable dès lors que l'on considère un nombre important de nanoparticules à des distances suffisamment faibles. Dans ce cas, chaque nanoparticule contribue collectivement à l'élévation de température au point de pouvoir atteindre des différentiels locaux de plusieurs dizaines de degrés [FIGURE I.30] Aussi, pour des substrats denses en nanoparticules, l'influence éventuelle des effets thermoplasmoniques ne peut être négligée sous irradiation laser. [57, 58]

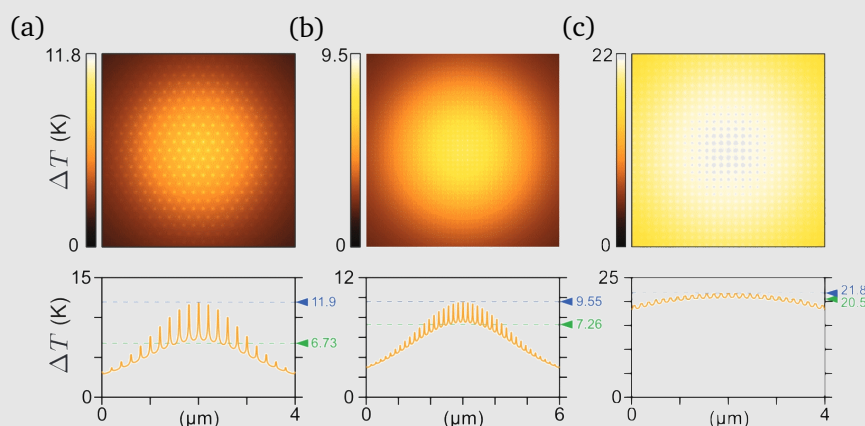


FIGURE I.30 – Illustration de l'effet collectif d'échauffement pour un réseau bidimensionnel infini de nanoparticules d'or immergées dans l'eau. Simulation via une méthode des éléments finis. (a) Réseau hexagonal peu dense (b) Réseau carré dense (c) Réseau carré très dense. L'élévation de température en vert met en évidence l'effet collectif du réseau tandis que l'élévation en bleu traduit également la contribution individuelle de chaque nanoparticule. Figures issues de [57].

Ces quelques exemples illustrent la grande diversité des systèmes chimiques étudiés ainsi que la difficulté à établir et à démontrer la nature du ou des mécanismes impliqués. Ce constat vient du fait qu'il est difficile de décorrélérer les différents phénomènes et notamment d'en estimer l'ampleur relative. À défaut, il paraît néanmoins intéressant de chercher à maximiser l'efficacité d'un des modes d'activation. Dans le cas de l'activation thermique, la densité en nanoparticules et l'intensité de l'irradiation sont les principaux leviers à activer. En revanche, pour ce qui concerne la photocatalyse plasmonique via des porteurs chauds, des études ont été nécessaires pour trouver les conditions d'optimisation de l'efficacité du transfert électronique.

B. Tirer profit des porteurs de charge chauds

Pour tirer profit des porteurs de charge chauds, il est nécessaire d'identifier les paramètres physico-chimiques accessibles à l'expérimentateur qui permettent de maximiser leur énergie et leur durée de vie. La nature du métal, la géométrie et la taille de la nanoparticule, l'énergie photonique ou encore le couplage avec semi-conducteur sont autant de paramètres sur lesquels on peut jouer pour accroître l'efficacité du transfert électronique entre une nanoparticule et un système moléculaire.

1. Un prérequis énergétique au transfert électronique

Pour qu'un transfert électronique puisse avoir lieu entre une nanoparticule d'or irradiée et un système moléculaire, il faut qu'une condition énergétique entre les niveaux d'énergie électronique moléculaires et nanoparticulaires soit vérifiée [FIGURE I.31]. En cas de transfert depuis la nanoparticule, l'énergie des électrons chauds doit être nécessairement supérieure à l'énergie de l'orbitale moléculaire

basse vacante de la molécule en question. Au contraire, si le transfert se fait à destination de la nanoparticule, l'énergie de l'orbitale haute occupée du système moléculaire doit être supérieure à l'énergie des trous formés dans la structure de bandes de l'or. Ainsi, seul l'accès à la distribution électronique au sein de la nanoparticule permettrait de conclure quant à la faisabilité du transfert électronique.

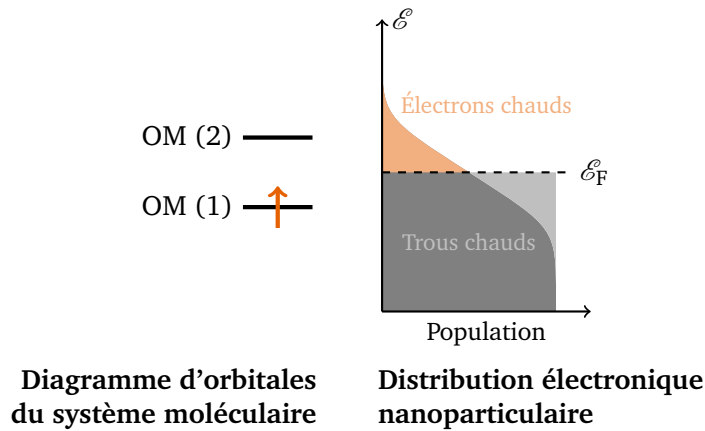


FIGURE I.31 – Illustration du critère énergétique de transfert électronique entre une nanoparticule plasmonique et un système moléculaire. L'orbitale moléculaire (1) est plus haute en énergie que certains trous chauds ce qui permet d'envisager le transfert électronique. De même, l'orbitale moléculaire (2) est plus basse en énergie que certains électrons chauds rendant le transfert vers le système moléculaire possible.

2. Optimiser la distribution électronique à l'équilibre sous irradiation plasmonique

Ce qui importe du point de vue de la photocatalyse plasmonique, c'est l'énergie électronique effectivement récupérable par rapport à l'énergie photonique incidente. Pour mieux l'appréhender, il convient de s'intéresser à la distribution électronique au sein des nanoparticules d'or sous irradiation continue, c'est-à-dire en régime permanent. Cette distribution dépend notamment de la structure de bandes elle-même, qui influe sur la formation des porteurs de charge chauds mais aussi sur leur relaxation.

De la distribution électronique post-absorption ... Des études théoriques ont pu établir la structure de la distribution énergétique initiale des porteurs de charge chauds de l'or en fonction de l'énergie du plasmon [FIGURE I.32 (a)]. [59] Pour des plasmons de faible énergie, seules des transitions intrabandes sont mises en jeu : on parle aussi de transitions indirectes puisqu'elles nécessitent une modification du moment cinétique pour avoir lieu [FIGURE I.32 (b)]. Dans le cas des plasmon de haute énergie, les transitions interbandes, appelées aussi transition directes, s'ajoutent aux transitions intrabandes. Ainsi, pour générer des trous chauds profonds en énergie, il faudra faire appel aux transitions interbandes au sein de structures avec des plasmons hauts en énergie. Dans le cas des électrons chauds hauts en énergie, seules les transitions intrabandes peuvent aboutir à leur formation.

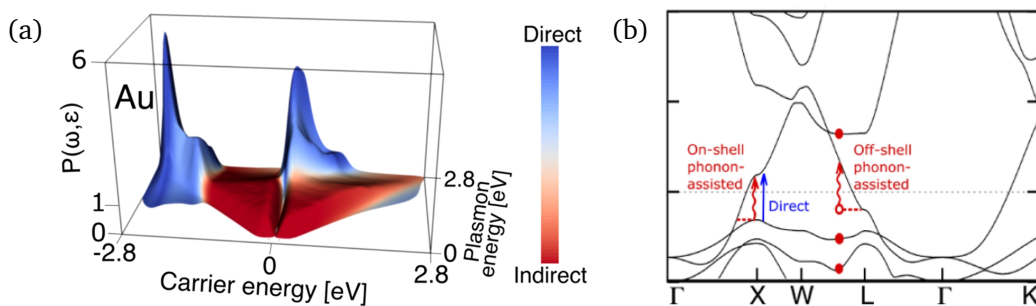


FIGURE I.32 – Distribution énergétique des porteurs de charge chauds à l'issue de l'absorption plasmonique en fonction de l'énergie plasmonique (a) et illustration des mécanismes directs et indirects de transfert électronique (b). Figures issues de [59]

Ces résultats sont à mettre en regard avec les paramètres structuraux sur lesquels peut jouer l'expérimentateur pour générer davantage de porteurs chauds. Du point de vue énergétique, une nanoparticule d'argent présentera des électrons et des trous plus énergétiques qu'une nanoparticule d'or, du fait de la position énergétique relative de leur plasmon. Si on se restreint aux nanoparticules d'or, la géométrie va jouer un rôle prépondérant sur leur distribution puisqu'elle permet de grandement moduler l'énergie du plasmon. On privilégiera donc davantage des nanosphères d'or pour générer des trous chauds profonds en énergie. Des nanobâtonnets ou des nanobipyramides pourront en revanche *a priori* être tout aussi efficaces que des nanosphères vis-à-vis de la formation d'électrons chauds hauts en énergie. Pour ce qui est de la taille, plus le nano-objet est grand, plus il diffuse, ce qui n'est pas en faveur d'une formation efficace de paires électron-trou. Une illustration graphique résumant les leviers permettant d'accroître la formation d'électrons chauds hauts en énergie est donnée en FIGURE I.33 (a) & (b). Favoriser les nanostructures présentant des points chauds permet également d'en générer davantage [FIGURE I.33 (b)].

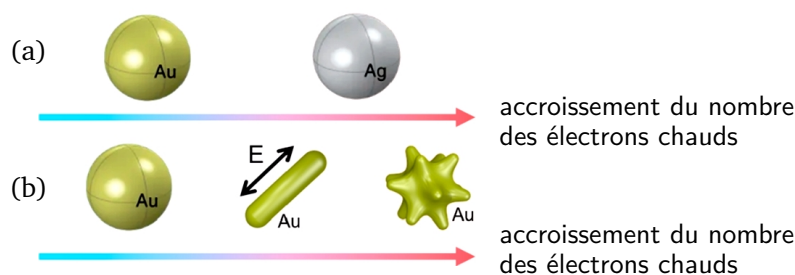


FIGURE I.33 – Accroître la formation d'électrons chauds hauts en énergie à travers la nature du métal (a) et la géométrie du nano-objet en favorisant les points chauds (b). Figure issue de [60]

... à la **distribution à l'équilibre**. En prenant en compte la distribution post-absorption ainsi que la durée de vie des états excités, on peut donc accéder à la distribution électronique d'équilibre sous excitation plasmonique continue [FIGURE I.34]. La plupart des électrons et des trous chauds sont thermalisés à l'équilibre : leur distribution est centrée sur le niveau de FERMÍ \mathcal{E}_F avec une largeur de l'ordre de $6k_B T_e$, où T_e désigne la température électronique. Seule une très faible proportion d'entre eux, les plus hauts en énergie, sont hors équilibre, du fait de leur durée de vie très limitée ($\tau_{e-e} \sim 1$ ps).

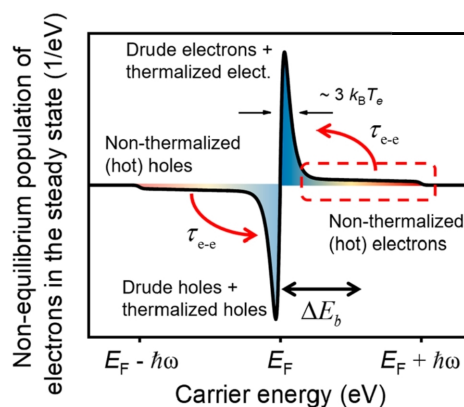


FIGURE I.34 – Allure de la distribution électronique des porteurs de charge excités dans une structure plasmonique sous excitation plasmonique continue. Les porteurs de charge chauds apparaissent sous deux natures différentes : les porteurs de basses énergies thermalisés à une température électronique T_e et les porteurs de hautes énergies hors équilibre soumis à une relaxation électron-électron de temps caractéristique τ_{e-e} . Figure issue de [60]

Accroître leur durée de vie est donc un autre moyen d'augmenter la proportion des porteurs de charge chauds hauts en énergie.

3. Accroître la durée de vie des porteurs de charge chauds

Un des freins majeurs à l'efficacité d'un transfert électronique entre la nanoparticule d'or et un système moléculaire à sa surface réside dans la faible durée de vie des électrons et des trous chauds. De fait, seules les paires électron-trou générées à proximité de la surface, c'est-à-dire dans une épaisseur de l'ordre du libre parcours moyen des électrons dans l'or soit 25 nm, sont *a priori* actives. Le contact avec un matériau semi-conducteur, comme le dioxyde de titane TiO_2 ou encore le sélénure de cadmium CdSe , permet de répondre à cette problématique. Ces matériaux ont été sélectionnés de sorte à assurer une correspondance énergétique entre les niveaux d'énergie des électrons chauds vis-à-vis de la bande de conduction du semi-conducteur [FIGURE I.35]. Si les électrons chauds sont suffisamment hauts en énergie pour franchir la barrière de SCHOTTKY, la séparation de charge sera effective entre les deux matériaux allongeant de fait leur durée de vie. Le système $\text{Au}|\text{TiO}_2$ s'apparente alors à un système photocatalytique où l'or devient alors une source de trous chauds et le dioxyde de titane une source d'électrons hauts en énergie. [61]

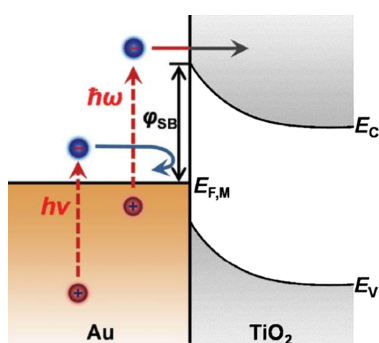


FIGURE I.35 – Accroître la durée de vie des porteurs de charge chauds par séparation de charge avec un semi-conducteur. Pour que la séparation de charge ait lieu, l'électron chaud doit présenter une énergie supérieure à la barrière de SCHOTTKY ϕ_{SB} .

Bilan d'étape.

La relaxation plasmonique peut être à l'origine de l'activation de transformations chimiques au voisinage immédiat de nanoparticules d'or. Plusieurs mécanismes peuvent entrer en jeu tels que l'activation par transfert de porteurs de charge chauds, l'activation thermique et l'activation photochimique due au champ exalté en surface. S'il est souvent difficile d'identifier formellement le processus à l'origine de l'activation, des études numériques ont mis en évidence comment, entre autres, maximiser l'efficacité des processus par porteurs de charge chauds ou par voie thermique. Dans le cas de l'activation par transfert électronique, il n'est néanmoins pas possible d'accéder à une mesure expérimentale de l'énergie des porteurs de charge chauds. Qui plus est, la condition énergétique de transfert entre la nanoparticule et le système moléculaire rend la déclinaison des réactions étudiées à d'autres substrats quasiment inapplicable.

Au cours de la dernière décennie, l'électrochimie s'est révélée être un outil pertinent pour étudier les phénomènes plasmoniques, de leurs propriétés optiques à leurs applications pour étudier ou contribuer à activer des transformations d'origine plasmonique.

PARTIE 3. Apport de l'électrochimie à la modulation des propriétés plasmoniques et au contrôle de réactions électrochimiques plasmoniquement activées

Électrosynthèses, stockage et conversion d'énergie sous forme de piles et d'accumulateurs, protection contre la corrosion, techniques d'analyse et de mesures : autant de domaines où la contribution de l'électrochimie n'est plus à démontrer. Fondamentalement, l'électrochimie permet de contrôler et d'activer des transformations, qu'elles soient non favorisées thermodynamiquement ou bloquées cinétiquement [FIGURE I.36]. L'apport d'une énergie d'origine électrique offre donc des opportunités nouvelles en matière de réactivité, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique.

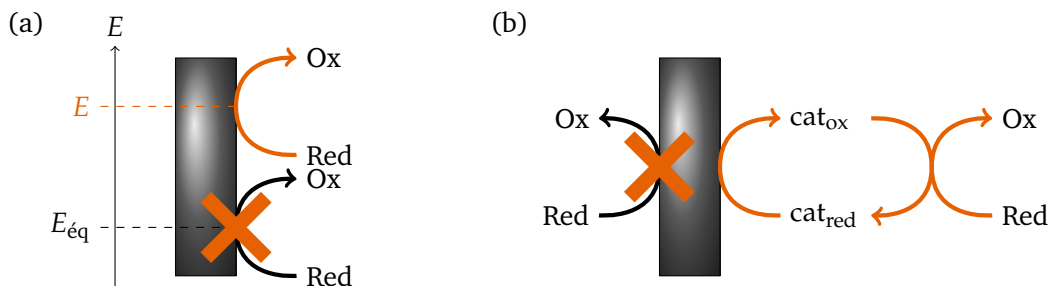


FIGURE I.36 – Apports thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie aux transformations chimiques. (a) Potentiel d'électrode et thermodynamique électrochimique. En modifiant le potentiel d'électrode, on peut favoriser thermodynamiquement une réaction électrochimique. (b) Exemple d'activation cinétique par électrocatalyse via un médiateur électrochimique noté cat. Le médiateur cat rend la transformation de Red en Ox cinétiquement possible, alors qu'elle n'est pas envisageable de façon directe.

L'exemple de l'électrocatalyse fait écho au domaine de la photocatalyse : l'activation de la transformation repose dans les deux cas sur une promotion énergétique du système chimique. Ce qui les distingue néanmoins réside dans la nature de l'énergie apportée, de nature électrique dans le cas de l'électrocatalyse et de nature photonique dans le cas de la photocatalyse. Un point de convergence émerge à travers le développement récent de la photoélectrocatalyse, qui tire profit des deux processus d'activation [FIGURE I.37]. À ce titre, l'électrochimie est donc apparue, ces dernières années, comme une technique pertinente pour interpréter mais aussi contrôler les processus d'activation plasmonique sous excitation lumineuse.

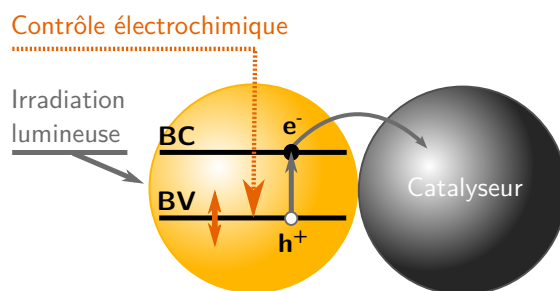


FIGURE I.37 – Illustration du principe de la photoélectrocatalyse. Deux sources énergétiques, l'une électrique et l'autre photonique, sont mises en jeu pour promouvoir énergétiquement un électron, qui sera impliqué dans le processus catalytique. Le contrôle électrochimique permet de moduler les niveaux d'énergie électronique au sein de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) tandis que l'activation photonique permet de générer une paire électron-trou haute en énergie.

On se propose donc de revenir sur les fondamentaux des techniques électrochimiques pour illustrer leur utilisation soit en tant qu'outil de caractérisation soit en tant que méthode de contrôle des propriétés plasmoniques.

A. Des outils électrochimiques de mesure ou de contrôle des propriétés nanoparticulaires

Toute technique électrochimique repose sur un contrôle potentiométrique ou galvanométrique, consistant respectivement à imposer un potentiel d'électrode E et mesurer un courant i ou à imposer un courant i et mesurer un potentiel d'électrode E .

1. Mesure et contrôle du potentiel d'électrode

Sens physique du potentiel d'électrode. L'outil électrochimique permet de contrôler le potentiel d'électrode E , c'est-à-dire la différence de potentiel entre la phase métallique et la solution : en effet, E est défini par $E = \phi_M - \phi_{sol}$ où ϕ_M et ϕ_{sol} désignent respectivement le potentiel de phase du métal et de la solution. Or, le potentiel de la phase métallique dépend de l'énergie de FERMI des électrons \mathcal{E}_F au sein du métal selon $\mathcal{E}_F = -e\phi_M + \mathcal{E}_{F,0}$ avec $\mathcal{E}_{F,0}$ l'énergie de FERMI à potentiel nul, si bien que

$$\mathcal{E}_F = -eE + e\phi_{sol} + \mathcal{E}_{F,0} = -eE + c^{te} \quad (I.36)$$

Mesurer un potentiel d'électrode revient donc à mesurer l'énergie de FERMI des électrons à l'équilibre relativement à un potentiel de référence. Pour remonter à une énergie électronique absolue, c'est-à-dire relative au vide, on retient

$$\mathcal{E}_F = -eE_{ESH} - 4,45 \quad (\text{en eV}) \quad (I.37)$$

où E_{ESH} correspond au potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène (ESH). [62]

Un outil de contrôle. Expérimentalement, le potentiel d'électrode E peut être modulé dans le cadre de certaines techniques, telles que la voltampérométrie cyclique. Contrôler le potentiel d'électrode revient donc à moduler le niveau d'énergie des électrons. En considérant que les nanoparticules d'or sont en contact avec le matériau d'électrode, c'est donc également le niveau d'énergie des électrons au sein de la nanoparticule qui est modifié. Le potentiel d'électrode E apparaît donc désormais comme un nouveau degré de liberté sur lequel on peut jouer pour moduler les propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or. [62]

En électrochimie moléculaire, modifier l'énergie des électrons au sein de la structure de bandes de l'électrode permet d'orienter thermodynamiquement le sens des transferts électroniques vers ou depuis des espèces en solution. En abaissant le potentiel d'électrode, l'énergie de FERMI est accrue jusqu'à être supérieure à l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante : un transfert d'électron peut alors avoir lieu vers l'espèce électroactive, qui se voit alors réduite. Un raisonnement analogue est valable

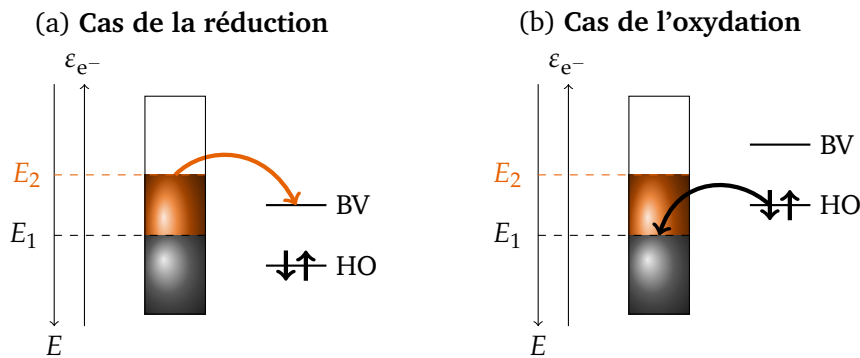


FIGURE I.38 – Illustration de la modulation du pouvoir oxydant ou réducteur d'une électrode vis-à-vis d'un système moléculaire. La modulation du potentiel d'électrode E permet de modifier le niveau d'énergie des électrons au sein de la bande de valence du métal selon $\mathcal{E}_{e^-} = -eE + c^{te}$. Cas (a). Pour $E_2 < E_1$, $\mathcal{E}_{e^-,2} > \mathcal{E}_{BV}$ si bien que la réduction est thermodynamiquement favorisée. Cas (b). Pour $E_2 < E_1$, $\mathcal{E}_{e^-,1} < \mathcal{E}_{HO}$ si bien que l'oxydation est thermodynamiquement favorisée.

pour l'oxydation [FIGURE I.38]. En l'étendant au matériau d'électrode lui-même, une oxydation peut également avoir lieu par perte d'électrons du métal et intégration d'ions oxyde O^{2-} ou hydroxyde HO^- dans la structure.⁴ En dehors des domaines énergétiques permettant de mettre en œuvre des réactions d'oxydation et de réduction, le changement du potentiel d'électrode par rapport à la situation d'équilibre se traduit par une polarisation électrostatique de l'électrode. La polarisation en question résulte de l'accumulation de charges en surface, sous forme soit d'un excès d'électrons à bas potentiels ou soit d'un déficit électronique à hauts potentiels. De cette polarisation de l'électrode découle une polarisation de la solution via une nouvelle distribution spatiale des ions : l'environnement local de l'électrode est alors modifié. On parle du phénomène non faradique de double couche électrochimique [FIGURE I.39].

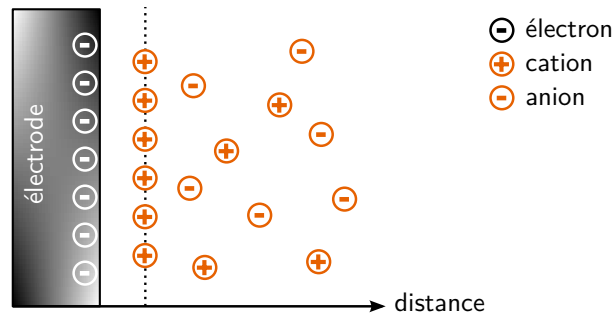


FIGURE I.39 – Structure de la double couche électrochimique. La polarisation négative de l'électrode par accumulation d'électrons à la surface se traduit par une polarisation de la solution. La distribution des ions en solution est alors réorganisée, avec une distance minimale d'approche des ions, appelée distance d'HELMHOLTZ, représentée en traits pointillés.

À ce stade, le potentiel d'électrode E est donc à voir, soit comme un outil de mesure du niveau d'énergie des électrons au sein des nanoparticules d'or, soit comme un outil de contrôle et de modulation de ce niveau énergétique en vue de moduler leurs propriétés physico-chimiques et leur environnement proche.

2. Mesure du courant, un accès aux événements électrochimiques à l'échelle macroscopique

Dès lors que le potentiel d'électrode est modifié par rapport au potentiel d'équilibre, le système électrochimique répond à la perturbation par un transfert électronique depuis ou vers l'électrode étudiée sous forme d'un courant électrique i . Le courant électrique i mesuré expérimentalement peut être de différentes natures, justifiant la décomposition

$$i = i_{\text{farad}} + i_{\text{non farad}} \quad (\text{I.38})$$

où i_{farad} et $i_{\text{non farad}}$ désignent respectivement le courant de nature faradique et de nature non faradique. Le courant non faradique $i_{\text{non farad}}$ est associé à tout phénomène de transport de charges au voisinage de l'interface métal|solution. À l'inverse, le courant faradique i_{farad} est le reflet macroscopique de la cinétique de transfert d'électrons à l'électrode vis-à-vis d'espèces oxydées ou réduites :

$$i_{\text{farad}} = \frac{dq}{dt} = -n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = -n\mathcal{F}v \quad (\text{I.39})$$

où ξ et v désignent l'avancement et la vitesse de la réaction $Ox + n e^- \rightleftharpoons Red$.

Application au cas de l'or comme matériau d'électrode. L'or ne peut pas être considéré comme un matériau d'électrode inerte en milieu aqueux, puisqu'il est susceptible de s'oxyder à des potentiels inférieurs au mur d'oxydation du solvant. En réduction en milieu aéré, les phénomènes d'adsorption et

4. Ce point sera abordé dans le cadre de la description mécanistique de l'oxydation de l'or au sein du chapitre II.

de désorption mis en jeu dans les réactions impliquant solvant sont aussi à prendre en compte. Cette activité électrochimique propre à l'or peut rendre ainsi difficile l'étude d'un système électrochimique notamment en oxydation : il peut être en effet difficile de décorrélérer les signaux liés à la transformation électrochimique étudiée des transferts propres à l'or lui-même.

Bilan d'étape. L'outil électrochimique permet de mesurer ou de contrôler un potentiel d'électrode à l'échelle des nanoparticules d'or, c'est qui revient donc à accéder à l'énergie de FERMI des électrons à l'équilibre ou à la moduler. En la modulant, les nanoparticules d'or peuvent être à l'origine de transformations électrochimiques, impliquant soit l'or lui-même soit des systèmes électrochimiques dans leur voisinage proche, dont la mesure du courant est caractéristique.

Compte tenu des spécificités électrochimiques propres à l'or en milieu aqueux, les premières études électrochimiques sur des nanoparticules d'or se sont donc focalisées sur des nanoparticules nues, dépourvues de tensioactifs de surface et en absence d'autres espèces électroactives. L'électrochimie spécifique de l'or à l'échelle nanométrique est alors sondée. Ce n'est qu'au milieu des années 2000 que ces études ont été étendues et couplées à l'évolution de la réponse plasmonique.

B. Modulation des propriétés plasmoniques sous contrôle électrochimique

Les méthodes électrochimiques ont montré leurs intérêts pour caractériser finement des systèmes aussi complexes que les nanostructures plasmoniques. Couplées à des mesures optiques, elles offrent autant d'outils pour sonder les transformations mises en jeu à la surface des nanoparticules. Le contrôle électrochimique est également apparu être un facteur d'influence des propriétés plasmoniques. Le potentiel d'électrode s'est en effet avéré être un levier de modulation supplémentaire, au même titre que la taille, la morphologie ou l'environnement nanoparticulaire, intervenant dans le positionnement de la résonance plasmonique.

Compte tenu de la diversité des techniques électrochimiques couplées avec des mesures optiques, on se propose de dresser un bilan représentatif – mais nécessairement non exhaustif – des résultats de la littérature scientifique ayant permis d'appréhender la modulation des propriétés plasmoniques de nano-objets d'or sous contrôle électrochimique.

1. Un prérequis nécessaire : le développement d'électrodes plasmoniques

Pour assurer un contrôle électrochimique, c'est-à-dire pour imposer un potentiel d'électrode au niveau de nanoparticules d'or, l'approche impliquant une immobilisation à la surface d'une électrode apparaît la plus adaptée. La polarisation d'une suspension nanoparticulaire sans contact avec un matériau conducteur ne peut aboutir à un contrôle du potentiel à l'échelle des nanoparticules elles-mêmes : la sphère de stabilisation autour de la nanoparticule d'or empêche le contact électrique avec l'électrode de travail où est effectuée la mesure. Aussi, l'oxyde d'indium et d'étain – ITO pour *Indium-Tin Oxide* en anglais – s'est rapidement imposé comme matériau d'électrode de référence pour assurer la mesure couplée des propriétés optiques et électrochimiques de nanoparticules d'or déposées ou de systèmes lithographiés. Des mesures macroscopiques tout comme à l'échelle de la nanoparticule unique ont ainsi été décrites dans la littérature.

Différents types d'électrodes plasmoniques. Deux grandes approches coexistent pour accéder à des électrodes plasmoniques : le recours à des nanoparticules d'or préalablement synthétisées ou la méthode lithographique. Ces deux stratégies introduisent néanmoins des biais expérimentaux bien identifiés. Dans le cas de l'approche synthétique, même en faisant appel à des procédés de synthèse éprouvés

aboutissant à des échantillons parfaitement contrôlés en taille et en géométrie, les états de surface, les distances interparticulaires et la présence de composés organiques stabilisants sont autant de paramètres difficilement contrôlables lors des dépôts. Ces différents facteurs affectent nécessairement les processus électrochimiques. Qui plus est, les contraintes d'échauffement localisé sont difficile à prévoir et à quantifier, lorsque les densités nanoparticulaires sont élevées. En ce qui concerne les systèmes lithographiés, la reproductibilité en termes de géométrie et de taille des objets, comme de leur agencement les uns vis-à-vis des autres, reste un atout idéniable. Pour autant, les temps de développement sont longs et l'état de surface des objets lithographiés est bien moins contrôlé que dans le cas des nanoparticules : les surfaces sont rugueuses et les matériaux polycristallins. [63–65]

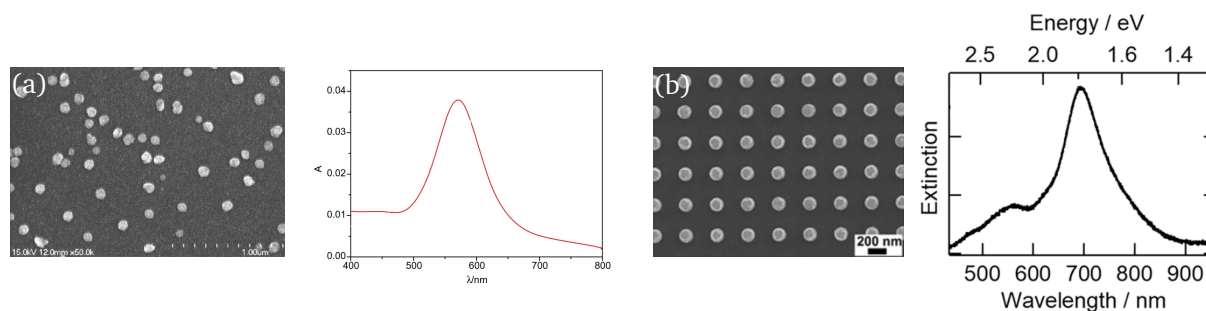


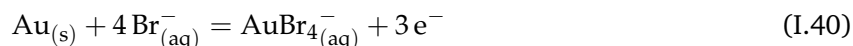
FIGURE I.40 – Exemples d'électrodes plasmoniques obtenues par dépôt de nanoparticules d'or (a) et par lithographie (b). Pour chaque électrode, une image de microscopie électronique à balayage et un spectre des nanoparticules d'or sur substrat d'oxyde d'indium et d'étain sont représentés respectivement à gauche et à droite. Figures issues de [64, 65].

Le développement d'électrodes modifiées présentant une signature plasmonique a ouvert la voie à de premières études spectroélectrochimiques sur des nanoparticules d'or.

2. Observations expérimentales d'une modulation du plasmon sous contrôle électrochimique

a. Modulation plasmonique irréversible par dissolution aurique.

Des études électrochimiques ont permis d'effectuer une dissolution par corrosion de l'or sur des nanostructures lithographiées [FIGURE I.41 (a) & (b)]. [65] L'application d'un potentiel modéré $E = 0,8 \text{ V/AgCl} - \text{Ag}$ en milieu aqueux en présence d'ions bromure $\text{Br}_{(\text{aq})}^-$ aboutit à la stabilisation de l'or Au (III) électrogénéré selon



La dissolution qui en résulte est alors progressive. À l'aide d'un suivi spectroscopique *in situ*, les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence le déplacement graduel de la bande plasmonique sur plus de $\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$ [FIGURE I.41 (c)]. En contrôlant en continu l'avancée de la dissolution à travers le suivi spectroscopique, l'étude en question a montré qu'on peut ainsi atteindre finement une position cible de la résonance plasmon. Ce procédé, applicable tant que la longueur d'onde de la résonance recherchée est inférieure à sa position initiale, peut être fondamental pour le développement de matériaux dont la réponse optique doit vérifier un cahier des charges très spécifique. Une étude analogue a été conduite avec des nanosphères et des nanobâtonnets en milieu chlorure, sans pour autant identifier la cause des décalages plasmoniques. [66] Ce constat d'un décalage vers le bleu, c'est-à-dire vers les plus hautes énergies, découle de la modification de géométrie des nanostructures du fait de la dissolution : leur réponse plasmonique est alors modifiée. Le cas des systèmes lithographiés avec de hauts degrés de symétrie est marquant puisque l'effet de la dissolution se traduit sur une modification du rapport de forme des objets étudiés aisément caractérisable par microscopie électronique [FIGURE I.41 (b)].

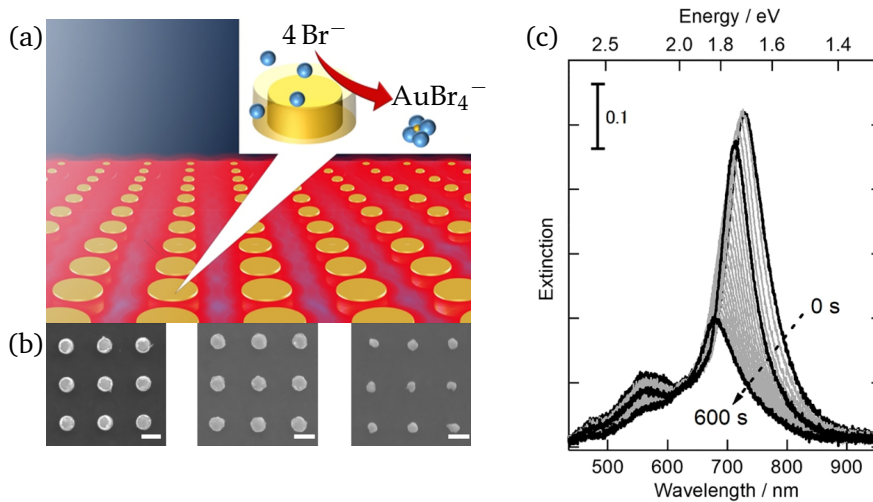


FIGURE I.41 – Modulation irréversible de la bande plasmonique de nanostructures d'or par corrosion électrochimique en milieu bromure. L'échantillon est soumis à une expérience de chronoampérométrie à 0,8 V/AgCl – Ag en milieu aqueux et en présence de bromure de potassium. (a) Illustration de l'effet de la corrosion des cylindres d'or par oxydation de l'or en milieu bromure. (b) Observation en microscopie électronique de l'évolution temporelle des cylindres d'or. Échelle : 200 nm. (c) Évolution temporelle du spectre d'extinction de l'échantillon macroscopique. Figures issues de [65]

Dans le cas d'une dissolution aurique, l'électrochimie ne sert donc que d'outil et n'a qu'un rôle indirect dans la modulation du potentiel. Par ailleurs, le procédé en question souffre de son irréversibilité, dans la mesure où l'application d'un potentiel cathodique ne pourrait pas aboutir à une redéposition contrôlée de l'or. Cette affirmation repose sur l'absence d'exemples dans la littérature, à notre connaissance, faisant état de la croissance de nano-objets de géométrie contrôlée par seule réduction électrochimique d'ions aurique $\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+}$. Ce constat est à mettre en parallèle avec les voies de synthèse colloïdales de ces mêmes nano-objets qui font appel à des agents additionnels pour contrôler leur croissance. Il apparaît donc impensable d'aboutir à un décalage réversible de la position du plasmon, notamment vers les hautes longueurs d'onde, via ce type de procédé de réduction électrochimique. [67, 68]

b. Des constats de modulation réversible de la position du plasmon à l'échelle macroscopique et à l'échelle de la nanoparticule unique

Les premières études qui attestent d'une corrélation entre contrôle électrochimique et modulation de la position du plasmon remontent au début de la décennie précédente. Les nanosphères et les nanobâtonnets d'or ont été de loin les systèmes les plus étudiés. [69, 70]

Une première illustration à l'échelle de la nanoparticule unique. Une étude conduite sur des nanoparticules uniques déposées sur une surface d'oxyde d'indium et d'étain a permis de mettre en évidence le décalage de la bande plasmonique en fonction du potentiel d'électrode appliqué. [69] Lorsque le potentiel d'électrode est abaissé de $E = 0 \text{ V}/E_{\text{abandon}}$ à $E = -1,2 \text{ V}/E_{\text{abandon}}$ par pas de $\Delta E = 0,2 \text{ V}$, on observe un décalage vers les basses longueurs d'onde [FIGURE I.42]. À l'inverse, un décalage bathochrome a été observé lors de la stimulation anodique retour. Les recouvrements spectraux à un potentiel donné lors du balayage aller et retour suggèrent une réversibilité des phénomènes qui sont mis en jeu. Il convient néanmoins de noter que l'amplitude des décalages plasmoniques ne sont pas comparables pour les deux géométries sondées. Avec un décalage d'amplitude $\Delta\lambda \approx 9 \text{ nm}$, la bande plasmonique longitudinale des nanobâtonnets est plus sensible à la variation de potentiel que ne l'est la bande plasmonique de la structure sphéroïdale pour laquelle $\Delta\lambda \approx 4 \text{ nm}$. Les auteurs attribuent cette différence aux rayons de courbure des pointes propres à chaque géométrie.

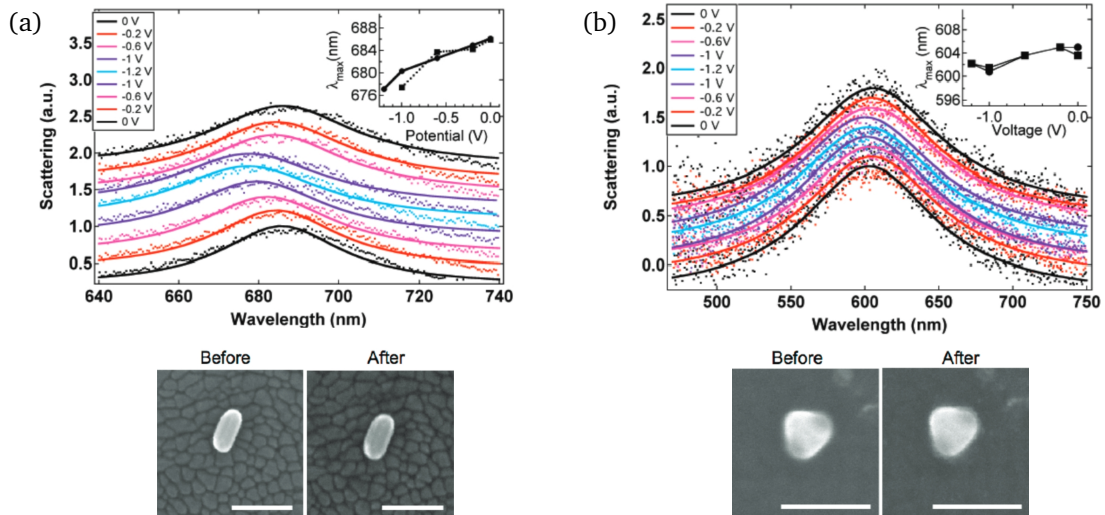


FIGURE I.42 – Spectres de diffusion et images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules d'or uniques déposées sur substrat d'ITO polarisées à différents potentiels. (a) Nanobâtonnet d'or. (b) Nanoparticule sphéroïdale. Les potentiels, mesurés vis-à-vis de l'électrode de quasi-référence d'argent et référencés par rapport au potentiel d'abandon $E_{abandon}$, sont appliqués dans le cadre d'expériences de chronoampérométrie dans l'ordre indiqué. Les spectres de diffusion sont ajustés par des lorentziennes. Échelle : 100 nm. Figures issue de [69].

Une lecture délicate à l'échelle de la nanoparticule unique. Les travaux de C. P. BYERS *et coll.* sur des nanosphères uniques ont confirmé la modulation plasmonique observée par C. NOVO *et coll.* [FIGURE I.43]. [66] Leurs études ont également permis de mettre en lumière les atouts et les limites des stratégies impliquant des nanoparticules uniques. L'hétérogénéité des mesures met ainsi en évidence des comportements différents entre les objets lors de la modification du potentiel. Les auteurs ont identifié trois catégories d'objets : certains présentent une décroissance irréversible de l'énergie du plasmon, d'autres une faible décroissance réversible et les derniers une croissance réversible de l'énergie du plasmon [FIGURE I.43]. L'origine d'une telle diversité de comportement individuel ne peut être explicitée aisément. Une approche macroscopique, dont la réponse traduit donc le comportement moyen des nanoparticules d'or, n'est donc pas sans intérêt. Des échantillons lithographiés de densité élevée ont ainsi pu valider ce décalage réversible de la bande plasmonique vers les hautes énergies lorsque le potentiel d'électrode décroît. [65]

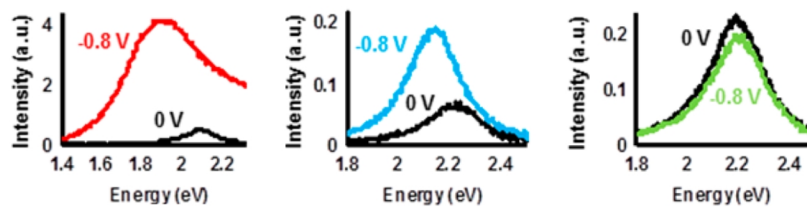


FIGURE I.43 – Réponse spectrale en énergie des différentes nanosphères d'or individuelles déposées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain et soumises à des potentiels $E = 0 \text{ V}$ vs $E_{abandon}$ et $E = -0,8 \text{ V}/E_{abandon}$. Les spectres mettent en évidence l'hétérogénéité du comportement individuel des nanoparticules d'or à une même stimulation électrochimique. Figures issues de [66].

Bilan d'étape. Les premières études couplées sur des nanoparticules d'or ont mis en évidence l'influence du potentiel d'électrode sur la modulation réversible ou irréversible – selon les conditions opératoires – de la position de la résonance plasmonique. Dans le cas réversible, l'origine du décalage plasmonique reste à ce stade encore inexplicée.

3. À la recherche des causes de la modulation plasmonique sous contrôle électrochimique

Plusieurs origines ont été envisagées pour expliquer la modulation plasmonique observée expérimentalement. Un relevé des résultats récents de la littérature permet d'évaluer l'impact respectif de chacune d'entre elles.

a. Modulation de la résonance plasmonique sous effet de la densité électronique de la nanoparticule.

Approche qualitative. Jusqu'à présent, les études expérimentales présentées concernent des domaines de potentiel correspondant au domaine d'immunité de l'or, c'est-à-dire pour des potentiels inférieurs généralement à $E = 1,3 \text{ V/ERH}$. L'activité électrochimique de l'or ne peut donc pas être à l'origine du décalage plasmonique évoqué précédemment. Pour autant, même en l'absence de réactions électrochimiques, la modification du potentiel d'électrode se traduit par une modification du niveau de FERMI au sein des nanoparticules d'or via l'ajout ou le retrait d'électrons au sein de la structure de bandes. Il en résulte donc une modification de la densité électronique dans la nanoparticule d'or : plus le potentiel est faible, plus le niveau de FERMI est élevé, plus la densité électronique est importante. En corrélant ce raisonnement au décalage plasmonique vers les basses longueurs d'onde à bas potentiels, on peut ainsi expliquer qualitativement le caractère plus énergétique du plasmon à mesure que l'on accroît l'énergie de FERMI \mathcal{E}_F des électrons dans la structure de bandes. [63]

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la sensibilité des nanobâtonnets à une variation de potentiel est bien plus marquée que dans le cas des nanosphères. [69] Dans un souci de comparaison, l'influence du rapport surface/volume a été évaluée au sein de nanostructures de même nature : des nanobâtonnets de rapport de forme similaire – donc d'énergie plasmonique proche – mais de dimensions différentes ont été étudiés. [71] Les études de B. S. HOENER *et coll.* ont montré que les nanobâtonnets de plus petites tailles subissent un décalage plus important de la bande plasmonique que leurs équivalents de grandes tailles. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le grand rapport surface/volume des nanobâtonnets de petites tailles, pour lesquels la charge transférée par unité de volume est plus grande qu'elle ne le serait pour des nanobâtonnets plus massifs. Si le critère de la densité électronique n'est abordé pour l'heure que qualitativement, des modèles ont été développés pour justifier quantitativement les résultats expérimentaux.

Approche quantitative. Parmi les modèles permettant de prédire les réponses plasmoniques de nanoobjets, le modèle de DRUDE donne accès à une première description du comportement diélectrique de l'or – notamment dans le domaine des transitions intrabandes – nécessaire à la détermination des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction. Pour rappel, la constante diélectrique ϵ_D dans le modèle de DRUDE s'exprime selon

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{avec} \quad \omega_p = \frac{n e^2}{m \epsilon_0}, \text{ la pulsation plasma} \quad (\text{I.41})$$

Or, la pulsation plasma ω_p de l'or massif dépend de la densité électronique n . Comme moduler le potentiel revient modifier la densité électronique n au sein de la nanoparticule, on peut accéder à sa signature spectrale via le recours à la description quasi-statique ou à la théorie de MIE de la résonance plasmonique. Ce comportement peut être mis en évidence plus explicitement dans le cas de nanostructures sphéroïdales caractérisées par le paramètre de géométrie L , introduit dans la PARTIE I.A.2.c. Dans le cadre de l'approximation quasi-statique, le décalage du maximum de la résonance plasmonique $\Delta\lambda$ sous effet de la densité électronique suit alors la relation

$$\Delta\lambda = -\frac{\Delta n}{2n} \lambda_p \sqrt{\epsilon_\infty + \left(\frac{1-L}{L}\right) \epsilon_m} \quad \text{avec} \quad \lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = \sqrt{\frac{4\pi^2 c^2 m \epsilon_0}{n e^2}} \quad (\text{I.42})$$

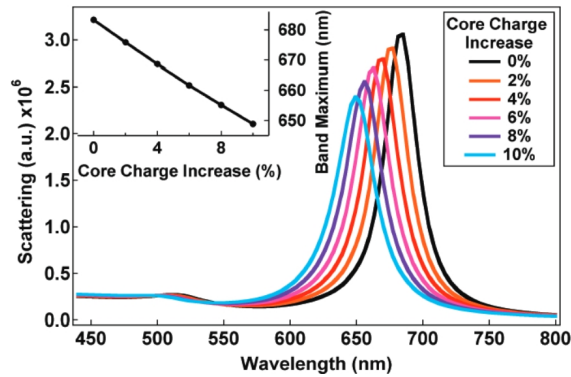


FIGURE I.44 – Spectres de diffusion calculés dans le cadre de l'approximation quasi-statique de nanobâtonnets de charge volumique modulée par rapport au cas non chargé. Le spectre correspondant à 0 % correspond au nanobâtonnet non chargé de densité électronique $n = 5,90 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Les autres spectres correspondent à un accroissement de x % par rapport à la densité électronique dans le cas non chargé. Figure issue de [69].

où $n = 5,90 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ désigne la densité électronique de l'or massif non chargé, Δn la variation de densité électronique par rapport au cas non chargé, $\epsilon_{\infty} = 12,2$ la contribution haute fréquence à la fonction diélectrique de l'or et ϵ_m la constante diélectrique du milieu environnant. [42, 72] Le modèle en question, qui varie linéairement avec la variation relative de densité électronique $\Delta n/n$, met ainsi bien en évidence le décalage vers les basses longueurs d'onde, $\Delta\lambda < 0$, dans le cas de l'accroissement de la densité électronique, $\Delta n > 0$. Ce résultat permet ainsi de déduire la densité électronique injectée ou retirée par nano-objet, telle que l'illustre la FIGURE I.44. Cette analyse valide donc l'interprétation de HOENER *et coll.* basée sur des considérations volumiques des différences de comportement observées entre des nanobâtonnets de même rapport de forme et de dimensions différentes. [71] Par ailleurs, ce modèle permet également d'interpréter le fait que la modulation plasmonique soit plus marquée pour des nano-objets très anisotropes par l'intermédiaire du facteur géométrique L .

Une telle approche ne permet néanmoins pas de prédire aisément le spectre d'une nanoparticule à un potentiel donné puisqu'il présuppose la connaissance de la charge injectée ou retirée expérimentalement. Pour y accéder, des mesures ampérométriques fines doivent donc être menées.

b. Vers des modèles plus complexes.

Si le paramètre de la densité électronique Δn permet de modéliser le décalage plasmonique, il échoue à décrire l'origine de l'élargissement spectral de certaines bandes de résonance. [63, 70] De plus, aucune mesure explicite de la densité électronique n'a pu être menée expérimentalement à notre connaissance : le modèle précédent ne peut donc être totalement validé. La densité électronique dans le modèle de DRUDE apparaît davantage comme un paramètre, qui intervient dans la modulation des propriétés plasmoniques sous contrôle électrochimique. Pour autant, il ne peut s'agir du seul facteur d'influence à prendre en compte pour expliquer les résultats expérimentaux.

D'autres phénomènes à prendre en compte. Ce constat se justifie tout autant par le fait que qu'un matériau conducteur idéal, lorsqu'il est chargé, accumule l'excès ou de déficit de charge en surface. Il est probable que seule une partie de la charge accumulée contribue à accroître la densité électronique volumique. Par ailleurs, si la nanoparticule est chargée, que ce soit en volume ou en surface, une couche ionique de charge opposée se met en place en solution au voisinage de la surface de l'objet pour stabiliser la charge. Cette réorganisation ionique peut, elle aussi, contribuer au déplacement de la position du plasmon, via une modification locale des propriétés diélectriques du milieu. Pour intégrer plus finement les paramètres d'influence, des modèles plus complexes ont été proposés. [63, 73]

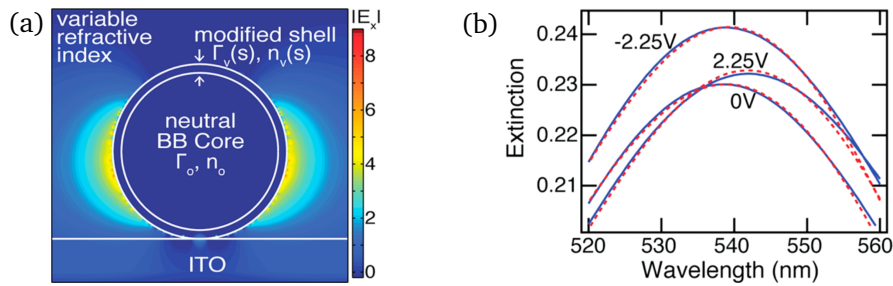


FIGURE I.45 – Modèle pour la simulation de la modulation plasmonique en fonction du potentiel d'électrode via la méthode des différences finies dans le domaine temporel (a) et ajustement numérique aux résultats expérimentaux pour trois valeurs de différence de potentiel ΔE entre deux plaques d'ITO (b). La nanoparticule d'or immobilisée sur une surface d'ITO est décrite comme une structure cœur-coquille, dont le cœur neutre de rayon n_0 est décrit par le modèle de BRENDDEL & BORMANN Γ_0 et la coquille d'épaisseur variable $n_v(s)$ par une constante diélectrique modifiée $\Gamma_v(s)$ pouvant décrire des effets de charge, de double couche, etc. Le milieu environnant est décrit par un milieu diélectrique uniforme modulable. Figure issue de [73].

Un exemple de modèle complexe. L'équipe d'ATWATER a proposé un modèle plus complexe pour interpréter le déplacement de la bande plasmonique de nanosphères d'or sous l'effet d'une stimulation électrochimique⁵. [73] Il convient d'ailleurs de souligner qu'il s'agit d'une des premières études à s'être intéressée au comportement des nanoparticules à des potentiels supérieurs au potentiel d'abandon. L'étude en question repose sur une approche via la méthode des différences finies dans le domaine temporel, aussi appelée FDTD pour *Finite-Difference Time-Domain* en anglais. Elle permet d'intégrer certains paramètres physiques clés à prendre en compte tels que

- (i) un cœur d'or neutre ;
- (ii) une coquille d'une certaine épaisseur en surface, potentiellement chargée, dont les propriétés optiques sont perturbées par rapport à l'or du cœur du fait de l'accumulation des charges ou de l'amortissement électronique de surface ;
- (iii) un environnement diélectrique dont la contribution peut être modifiée du fait des phénomènes d'adsorption, de double-couche ou encore de passivation.

Une illustration schématique du modèle est décrite en FIGURE I.45 (a). Les auteurs ont pu ajuster leur modèle à leurs résultats expérimentaux avec une grande précision et montrer que le principal effet responsable de la réponse optique des nanosphères d'or sous contrôle électrochimique est la modification de la densité électronique dans la coquille de surface. Cette zone est d'ailleurs caractérisée par un amortissement des électrons en surface non négligeable du fait de la multiplication des interfaces. Il n'est donc pas surprenant que sa réponse optique en soit fortement impactée. En revanche, les paramètres caractérisant l'électrolyte entourant la nanoparticule ne contribuent que peu à l'ajustement du modèle.

La grande flexibilité du modèle d'ATWATER en fait aussi sa principale faiblesse. La multiplicité des paramètres physiques à ajuster et l'absence de caractérisation expérimentale des événements électrochimiques à la surface de la nanoparticule ne permet pas d'appréhender explicitement les causes du déplacement plasmonique.

c. Prise en compte de l'électrochimie de l'or

Les propriétés plasmoniques de l'or nanométrique ont été largement étudiées dans un domaine de potentiels d'immunité de l'or, tout en restant hors du domaine de réduction de l'eau. L'outil électrochimique offre pourtant l'opportunité d'étudier le comportement de l'or également en oxydation, notamment par voltampérométrie cyclique : au-delà d'un potentiel $E \approx 1,3$ V/ERH, l'or peut être

5. Contrairement à la plupart des cas de contrôle électrochimique, ici seule la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode est connu. En revanche, le potentiel de l'électrode de travail n'est pas maîtrisé.

oxydé sélectivement tout en évitant l'oxydation de l'eau qui intervient vers $E \approx 2,0 \text{ V/ERH}$. Un nouveau domaine de potentiel est donc accessible pour étudier la modulation plasmonique.

Une signature optique de l'oxydation de l'or en surface. Les travaux de l'équipe LONG sont parmi les premiers sur la caractérisation plasmonique des nanoparticules d'or en oxydation. [74, 75] Leur étude consiste à caractériser des nanobâtonnets uniques en champ sombre à l'issue d'un saut de potentiel entre E_{abandon} et $E = 1,0 \text{ V vs Pt}$. Cette expérimentation montre que la résonance plasmonique longitudinale subit un déplacement bathochrome de l'ordre de $\Delta\lambda \approx 15 \text{ nm}$ ainsi qu'un amortissement [FIGURE I.46 (a)]. Au potentiel $E = 1,0 \text{ V/Pt}$, l'or peut être oxydé en oxydes et hydroxydes d'or, si bien qu'il est difficile de décorrélérer les deux effets pouvant être à l'origine du décalage plasmonique, à savoir l'abaissement de la densité électronique au sein du matériau ou la formation d'une couche d'or oxydé en surface.

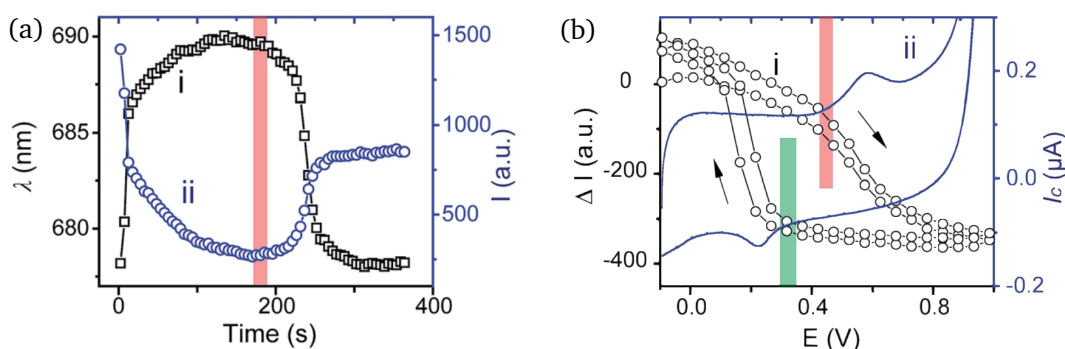


FIGURE I.46 – Réponse optique de nanobâtonnets uniques à un saut de potentiel (a) et à une rampe de potentiel (b). (a) Modulation du signal de diffusion plasmonique en termes de maximum de longueur d'onde et d'intensité à potentiel constant $E = 1,0 \text{ V}$. Le marquage rouge indique la fin de l'application du potentiel $E = 1,0 \text{ V}$. (b) Modulation de l'intensité d'extinction plasmonique et courant au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique de $-0,10$ à $1,0 \text{ V}$ à $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Électrode de platine en tant qu'électrode de quasi-référence et solution de nitrate de potassium KNO_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Figure issue de [75].

Les auteurs ont montré que la voltampérométrie cyclique permet de décorrélérer l'effet de la densité électronique, qui varie continûment avec le potentiel, et l'effet d'oxydation de la surface d'or, qui ne peut intervenir qu'au-delà d'un certain potentiel [FIGURE I.46 (b)]. Il en ressort une modulation plasmonique qui suit successivement deux régimes : un premier entre $E = -0,1$ et $E = 0,4 \text{ V/Pt}$ au sein duquel les effets sont assez faibles et un second dans le domaine d'électrooxydation de l'or, au-delà de $0,4 \text{ V/Pt}$, où l'amortissement du signal en diffusion est plus marqué. Ces résultats permettent ainsi de conclure sur l'effet majeur de l'oxydation de l'or sur la modulation plasmonique. Le processus se veut parfaitement réversible sur les différents cycles de voltampérométrie, ce qui traduit bien le fait que l'objet en question n'est *a priori* pas dégradé au cours de l'expérience et, par ailleurs, que le suivi de l'intensité en diffusion des nano-objets permet d'accéder à des informations sur les événements électrochimiques à la surface des nanoparticules. [75] C'est d'ailleurs de ce constat qu'est née la technique d'imagerie plasmonique électrochimique⁶, appelée PECi en anglais pour *Plasmonic Electro-Chemical imaging*. [76, 77]

Un modèle intégrant l'oxydation de l'or. Une approche plus fine de la modification de l'énergie plasmonique sous effet du potentiel d'électrode a été proposée par l'équipe de KLAR. [78] Les auteurs ont cherché à découpler les différents phénomènes intervenant à la surface des nanoparticules, tels que la charge de la double couche électrochimique, l'adsorption moléculaire et la formation d'une couche

6. La technique en question sera abordée par la suite pour conclure sur ses apports récents en lien avec la modulation des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or.

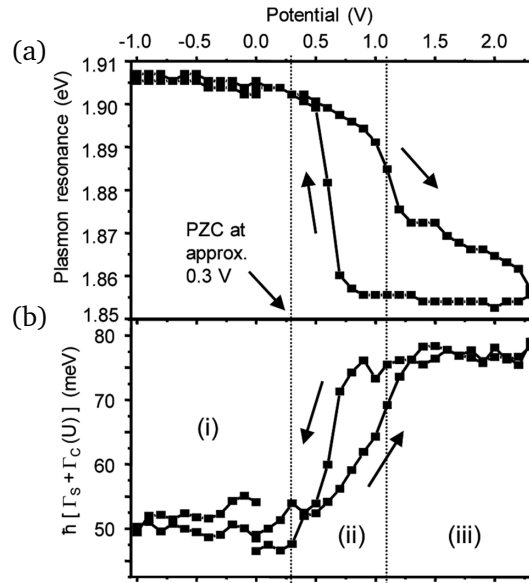


FIGURE I.47 – Évolution de l'énergie plasmonique (a) et du terme d'amortissement $\hbar(\Gamma_s + \Gamma_c(U))$ en fonction du potentiel appliqué U . Le terme $\hbar(\Gamma_s + \Gamma_c(U))$ fait référence à l'amortissement électronique dans le modèle de DRUDE via l'introduction du facteur de surface Γ_s et d'un terme $\Gamma_c(U)$ dépendant du potentiel U qui traduit les phénomènes électrochimiques à l'échelle de la nanoparticule. Différentes réponses dépendantes du potentiel ont été identifiées et attribuées à des phénomènes distincts. (i) Domaine de charge de la double-couche sans effet sur le coefficient d'amortissement. (ii) Domaine d'adsorption de molécules de solvant et d'ions à l'origine d'un amortissement de surface d'origine chimique. (iii) Domaine d'oxydation de l'or sans effet sur le coefficient d'amortissement. Figure issue de [78].

d'oxyde. Pour ce faire, KLAR *et coll.* ont cherché à extraire expérimentalement le terme d'amortissement Γ du modèle de DRUDE, parfois noté γ et défini par

$$\Gamma(U) = \Gamma_0 + \Gamma_s + \Gamma_c(U) \quad \text{avec} \quad U, \text{ le potentiel appliqué} \quad (\text{I.43})$$

Γ_0 correspond à l'amortissement volumique tandis que $\Gamma_s + \Gamma_c(U)$ désignent les composantes surfaciques de l'amortissement dont l'une est dépendante du potentiel U . La FIGURE I.47 (a) & (b) met en évidence la corrélation entre l'évolution de l'énergie de résonance plasmonique et l'évolution de l'amortissement surfacique. Les auteurs identifient alors trois domaines de potentiel pour le coefficient d'amortissement $\Gamma_s + \Gamma_c(U)$. Aux bas potentiels, seul le phénomène de double couche serait à prendre en compte sans effet sur les propriétés optiques. Au-delà du point de charge nulle (PZC pour *Point of Zero Charge*), l'adsorption serait alors prépondérante avec une interaction forte avec la surface à l'origine d'une modification de l'amortissement de DRUDE. Enfin, à forts potentiels, dans le domaine des oxydes d'or, le coefficient d'amortissement n'est plus modifié mais un décalage vers le rouge est toujours observé du fait du confinement électronique résultant de la formation de l'oxyde.

Si cette méthodologie permet effectivement d'accéder au comportement optique de l'or au cours du cycle de voltampérométrie, reste que l'absence d'informations couplées demeure un frein majeur à l'interprétation des résultats proposés. Ces travaux ne sont qu'un exemple de la spécificité du domaine de la plasmonique, à l'interface entre physique et chimie, illustrant la nécessité d'une maîtrise des deux approches, l'une du physicien, l'autre du chimiste.

Une lecture fine de l'oxydation de l'or en surface. Le développement de l'imagerie plasmonique électrochimique (PECi) au cours de la dernière décennie aura permis d'accéder à une caractérisation optique des événements électrochimiques à la surface des nano-objets [FIGURE I.48 (a)]. Contrairement aux approches faisant appel à la diffusion en champ sombre, l'imagerie plasmonique électrochimique permet de détecter les variations locales et temporelles d'indice des nano-objets d'or, dont la sensibilité

sous effet du potentiel est bien plus marquée que ne l'est la mesure de courant en électrochimie. [76, 77] Ces deux types de mesure reflètent toutes deux la cinétique de la transformation électrochimique puisque la densité de courant j est directement proportionnelle à la variation temporelle de l'intensité lumineuse recueillie I_{plasmon} :

$$j = \alpha \frac{d I_{\text{plasmon}}}{d t} \quad \text{avec } \alpha \text{ une constante de proportionnalité} \quad (\text{I.44})$$

La mesure de courant i et la dépendance temporelle de l'intensité lumineuse I_{plasmon} permettent toutes deux de reconstituer le signal d'une expérience de voltampérométrie cyclique en fonction du potentiel. En particulier, les travaux d'imagerie plasmonique électrochimique de WANG ont été centrés sur des nanocubes d'or sur une surface d'or massif. [79,80] Les auteurs ont mis en évidence une signature spécifique de l'oxydation de l'or nanométrique – à des potentiels plus bas que l'or massif – détectable aussi bien par mesure électrochimique que par mesure en imagerie plasmonique électrochimique [FIGURE I.48 (b) & (c)].

En étudiant la réponse optique de nanoparticules uniques au cours de cycles de voltampérométrie, les chercheurs ont pu observer des signaux en imagerie, inaccessibles par des méthodes électrochimiques qui traduisent une réponse moyenne sur l'ensemble de l'échantillon [FIGURE I.48 (d) à (f)]. Les réponses plasmoniques autour de $E = 0,2 - 0,3$ V diffèrent en potentiel selon les cycles de voltampérométrie étudiés. Les auteurs attribuent ce comportement à l'état de surface des nanobâtonnets à travers la nature des facettes exposées. La facette {100} serait alors associée à des potentiels d'oxydation plus bas que les facettes {110} et {111}. L'évolution au cours des cycles laisse suggérer une restructuration locale de surface où les faces {100}, initialement présentes à la surface du nanobâtonnet, évolueraient vers des facettes {110} et {111} sans modification de la géométrie à grande échelle. L'hypothèse d'une modulation du plasmon, en lien avec les faces d'or exposées en surface des nanoparticules, n'a été évoquée, à notre connaissance, qu'à travers l'étude menée au sein de l'équipe de WANG. [79, 80]

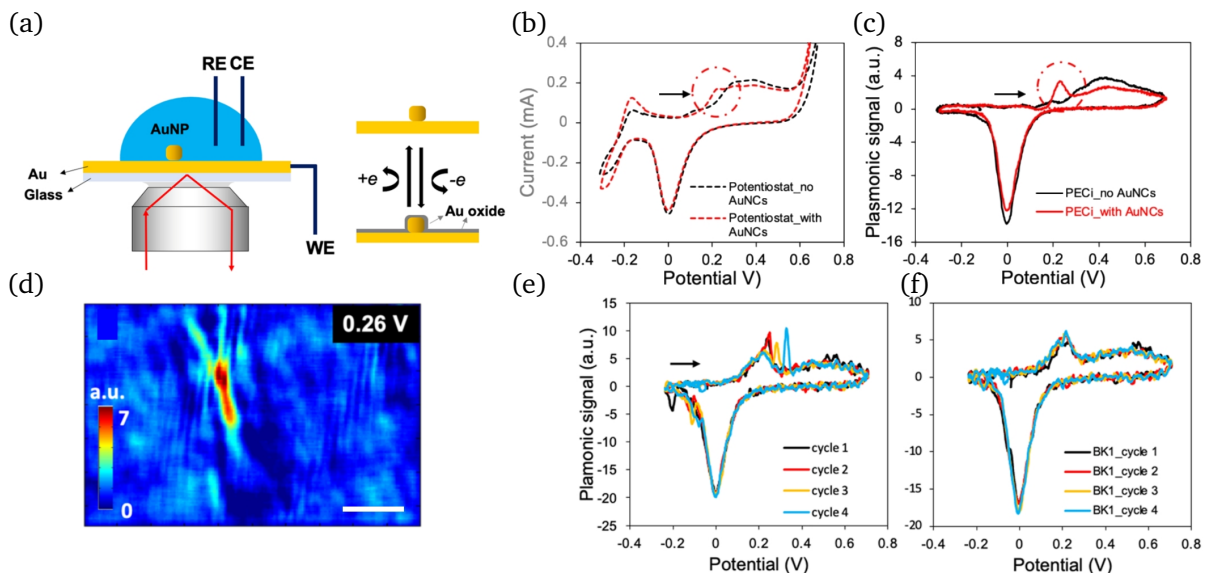


FIGURE I.48 – Résultats d'imagerie plasmonique électrochimique à l'échelle de la particule unique. (a) Dispositif expérimental de l'imagerie plasmonique électrochimie. En parallèle d'une cellule électrochimique, le dispositif permet l'excitation du plasmon de surface de l'or et la collecte de la lumière réfléchiée, à partir de laquelle est extraite l'image plasmonique électrochimique. [79] (b) Voltampérogramme acquis sur électrode d'or modifiée ou non par la présence de nanocubes d'or (AuNC). (c) Signaux plasmoniques associés. (d) Image d'imagerie plasmonique électrochimique mettant en évidence la localisation de l'évènement électrochimique d'oxydation à 0,26 V identifié en (b) et (c). Échelle : 5 μm . (e) Signaux plasmoniques à l'échelle d'un nanobâtonnet d'or. (f) Signaux plasmoniques à l'échelle d'une surface d'or étendue. Figures issues de [80].

4. Bilan des facteurs d'influence de la modulation plasmonique sous l'effet du potentiel d'électrode.

L'étude des exemples détaillés dans les paragraphes précédents montre que différents facteurs interviennent *a priori* dans la modulation plasmonique sous contrôle de potentiel [FIGURE I.49],

- la modification de la densité électronique volumique ;
- la modulation de la densité de charge de surface à l'origine d'un effet de double couche électrochimique ;
- la formation/dissolution d'une couche d'oxydes et d'hydroxydes d'or ;
- la modification de la géométrie des nano-objets par dissolution contrôlée et irréversible de l'or.

Il faut souligner que l'étude de ces effets reste néanmoins complexe du fait de leur interdépendance. À titre illustratif, la modulation de la densité électronique peut se répercuter tant en surface qu'en volume, la première ayant pour effet de modifier localement l'environnement ionique de la particule, la seconde de modifier l'énergie de FERMİ dans la nanoparticule. Cet exemple traduit par ailleurs la complexité de coexistence d'interprétations physiques, décrites d'un point de vue optique, et d'autres davantage chimiques, à travers les interactions moléculaires ou ioniques à la surface de l'or.

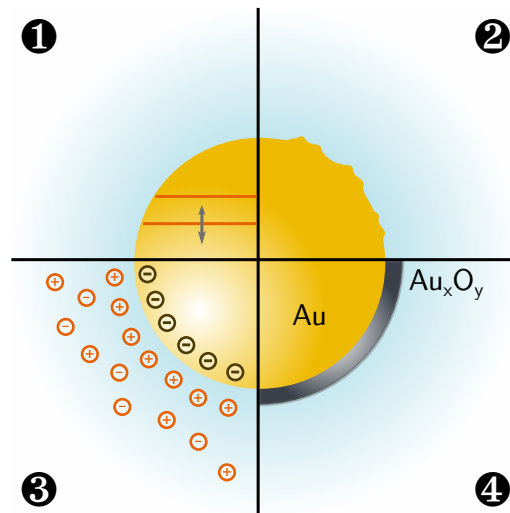


FIGURE I.49 – Facteurs d'influence de la modulation plasmonique sous contrôle de potentiel. ❶ Modulation de la densité électronique volumique. ❷ Modulation de la géométrie des objets par dissolution et redéposition de l'or. ❸ Modulation de la densité surfacique de charge à l'origine de la modification locale de l'environnement. ❹ Modulation de l'état de surface des nanoparticules par formation et dissolution d'une couche d'oxyde.

C. Apport de l'électrochimie dans l'activation des transformations sous contrôle plasmonique et dans la compréhension des mécanismes sous-jacents

Les nanoparticules d'or peuvent activer localement des transformations moléculaires sous excitation plasmonique. Or, les niveaux d'énergie des électrons au sein de la nanostructure et des espèces moléculaires sont fixés. Ainsi, un dispositif adapté pour un système nanoparticulaire et pour une sonde donnée ne l'est pas nécessairement pour une autre, du fait de la contrainte énergétique sur le transfert électronique, explicitée en PARTIE II.B.1. En l'état, l'activation plasmonique de transformations n'est donc pas aisément déclinable. Dans ce contexte, les outils de contrôle électrochimique peuvent constituer une source de modulation des niveaux d'énergie nanoparticulaires. Un contrôle potentiométrique accroît le domaine énergétique d'applications des nano-objets sous excitation : les niveaux d'énergie des porteurs de charge chauds, initialement contraints par leur taille et leur géométrie, sont désormais

modulables via la modification du potentiel d'électrode. Les techniques électrochimiques peuvent également être utilisées en tant qu'outils de mesure pour quantifier l'efficacité des porteurs de charge chauds en matière de flux électronique accessible ou encore en matière d'énergie accessible.

Les premières études mettant en évidence la contribution électrochimique à l'activation plasmonique de transformations chimiques sont apparues dans la littérature à partir du milieu des années 2010. Une liste représentative mais non exhaustive résumant les systèmes électrochimiques et les principales avancées en la matière est donnée dans le TABLEAU I.4 en page suivante. Nous nous proposons de dresser un bilan d'étape des principaux résultats, en s'appuyant sur l'étude de quelques cas concrets.

1. Diversité des systèmes électrochimiques et critères de sélection

Une approche développée pour étudier l'activation de transformations électrochimiques à la surface de nanoparticules d'or consiste à utiliser des sondes moléculaires électroactives. L'idée consiste à ce que l'énergie générée par le processus plasmonique puisse être estimée de manière indirecte en étudiant l'aptitude des porteurs de charge chauds à oxyder ou réduire une sonde au voisinage de la nanoparticule. En pratique, certains critères doivent être pris en compte dans la sélection des sondes électroactives [FIGURE I.50].

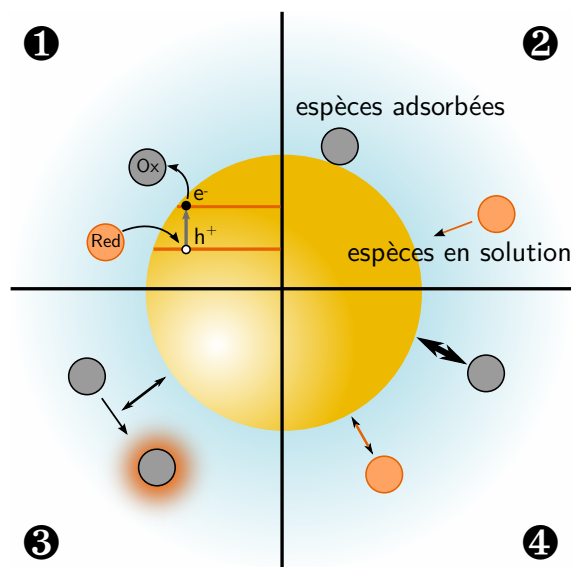


FIGURE I.50 – Illustration des critères de sélection d'une sonde électrochimique pour la détection du transfert électronique plasmonique. ❶ Sondes actives en oxydation pour sonder les électrons chauds ou en réduction pour les trous chauds. ❷ Localisation de la sonde en surface ou en solution au voisinage de l'électrode. ❸ Réponse physico-chimique détectable de la sonde au changement d'état d'oxydation. ❹ Cinétique du transfert de charge rapide ou lente de la sonde.

Année	Référence	Nano-particules	ox./red.	Sonde électrochimique	Techniques	Contributions
2016	H. MINAMIMOTO <i>et coll.</i> [81]	AuNP*	ox.	pyrrole	Raman (SERS), MEB, AFM	Effet de trous chauds sur la cinétique de transfert électronique
2017	C. WANG <i>et coll.</i> [82]	AuNS	ox.	glucose	Voltpérométrie cyclique	Amélioration cinétique du transfert de charge sous irradiation lumineuse
2019	Z. PENZA <i>et coll.</i> [83]	AuNS	ox.	aniline	Champ sombre	Contribution énergétique des trous chauds
2019	Y. YU <i>et coll.</i> [84]	AuNP*	ox.	ferrocyanure	SECM	Température des trous chauds
2020	J. LIU <i>et coll.</i> [85]	AgNS	red.	8-bromoadénine	Raman (SERS)	Influence du potentiel sur l'efficacité des électrons chauds
2021	H.-Y. PENG <i>et coll.</i> [86]	AgNS AuNS	ox.	<i>para</i> -aminothiophénol	Raman (SERS)	Influence du potentiel sur l'efficacité des électrons chauds et sélectivité plasmonique
2021	M. SHAHABUD-DIN [87]	AuNP*	ox. red.	ferri/ferrocyanure	Voltpérométrie cyclique	Amélioration de la cinétique du transfert de charge
2022	L. YU <i>et coll.</i> [88]	AuNS	red.	4-nitrothiophénol	Raman (SERS)	Contribution énergétique des électrons chauds
2022	R. DEVASENATHIPATHY <i>et coll.</i> [89]	AuNS	ox.	acide <i>para</i> -amino-benzoïque	Raman (SERS)	Influence du potentiel sur l'efficacité des électrons chauds et sélectivité plasmonique
2022	S. GANGULI <i>et coll.</i> [90]	AuNP	ox.	alcool benzylique	Chrono-ampérométrie	Amélioration cinétique du transfert de charge

TABLEAU I.4 – Exemples de travaux ayant contribué à l'élucidation des mécanismes de transfert de porteurs chauds sous contrôle électrochimique. NP et NS correspondent respectivement à des nanoparticules et des nanosphères. * désigne des nanoparticules dont la géométrie n'est pas contrôlée du fait des dépôts d'or via des méthodes physiques. La liste de publications n'a aucune prétention à être exhaustive.

Sondes oxydables ou réductibles? Un premier aspect repose sur le caractère oxydable ou réductible de la sonde. Si l'or est un métal particulièrement riche en électrons, on pourrait s'attendre à des études majoritairement centrées dans le domaine cathodique, qui impliqueraient un transfert d'électrons chauds du métal vers le système moléculaire. Les articles récemment publiés sur ce sujet concernent davantage les phénomènes d'oxydation via le recours aux trous chauds issus des transitions interbandes. Cette diversité illustre la versatilité et les nombreux domaines d'applications envisageables pour exploiter ces processus.

Classification des sondes. Parmi les sondes relevées dans la littérature, leur nature et leur localisation spatiale vis-à-vis de la surface d'or sont déterminants. On retrouve globalement dans la littérature deux catégories de sondes : les sondes organiques et les complexes métalliques, avec des avantages et des inconvénients qui leur sont spécifiques. Les complexes métalliques, qui présentent une grande diversité de potentiel standard via le choix du centre métallique et des ligands, sont généralement caractérisés par une cinétique de transfert de charge particulièrement rapide. Ce résultat découle du fait que les transferts présentent une vitesse de transfert de charge principalement gouvernée par l'énergie des électrons ou des trous au sein de l'or. [84] Pour les sondes organiques, la cinétique de transfert de charge peut être plus variable; rapide pour certaines ou lente pour d'autres selon les structures et

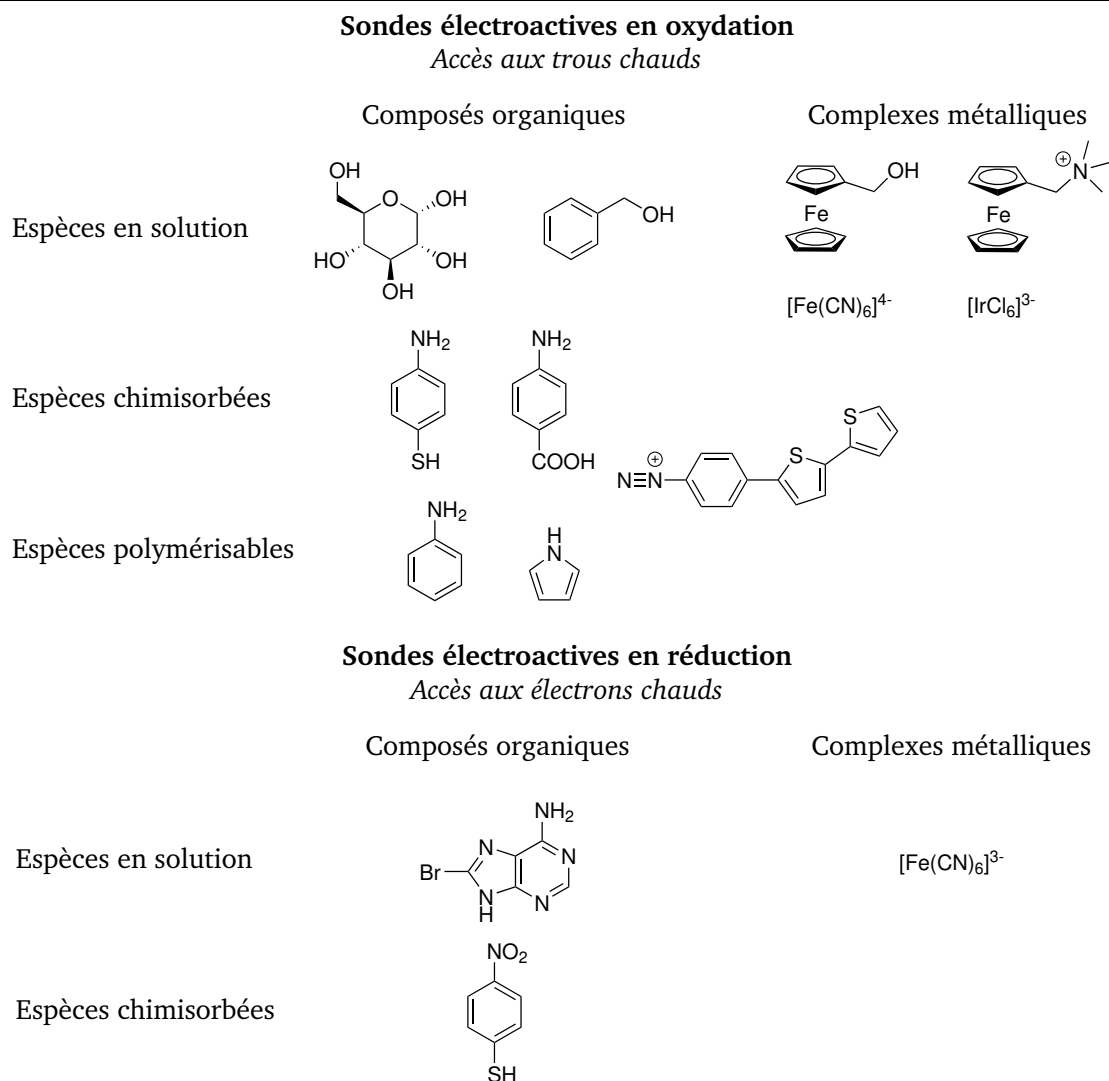


FIGURE I.51 – Diversité des sondes électroactives utilisées pour les études de transfert de charge sous contrôle plasmonique.

les conditions opératoires (électrolyte, ...). Par contre, leur changement d'état d'oxydation est plus aisément détectable, que ce soit par spectroscopie Raman, par spectroscopie d'absorption ou encore par spectroscopie paramagnétique électronique (RPE) lorsque des espèces radicalaires sont mises en jeu. Le cas des monomères électrochimiquement actifs en est l'illustration ultime puisque leur activation électrochimique aboutit à la croissance d'un polymère. Des mesures électrochimiques, des mesures optiques ou des caractérisations en microscopie électronique sont autant de méthodes pour attester de sa formation.

La localisation de l'espèce électroactive, en solution ou greffée, est également un paramètre important. Une espèce en solution doit diffuser jusqu'à l'électrode pour réagir, si bien que l'activation plasmonique ne pourra être détectée facilement du fait d'une limitation diffusive. Le greffage covalent d'espèces électroactives à la surface de l'or, notamment via des groupements terminaux de tels que les thiols [91] ou des fonctions diazonium [51], permet de résoudre ce problème. Les principales sondes utilisées dans la littérature sont représentées en FIGURE I.51.

2. Effet d'optimisation cinétique du transfert électronique sous activation plasmonique

À notre connaissance, la première approche photoélectrocatalytique exploitant l'activation plasmonique a été publiée en 2017. [82]

a. Accroissement de flux électronique sous activation plasmonique

C. WANG *et coll.* ont étudié l'effet de l'irradiation plasmonique sur la thermodynamique et la cinétique de l'oxydation du glucose en acide gluconique. Le développement d'électrodes en carbone vitreux sur lesquelles ont été physisorbées des nanosphères d'or de diamètre $D = 15$ nm a permis de mettre en évidence la contribution de l'irradiation à $\lambda = 532$ nm sur la cinétique d'oxydation du glucose [FIGURE I.52 (a)] : les auteurs attribuent l'augmentation de l'intensité de pic de courant sous excitation lumi-

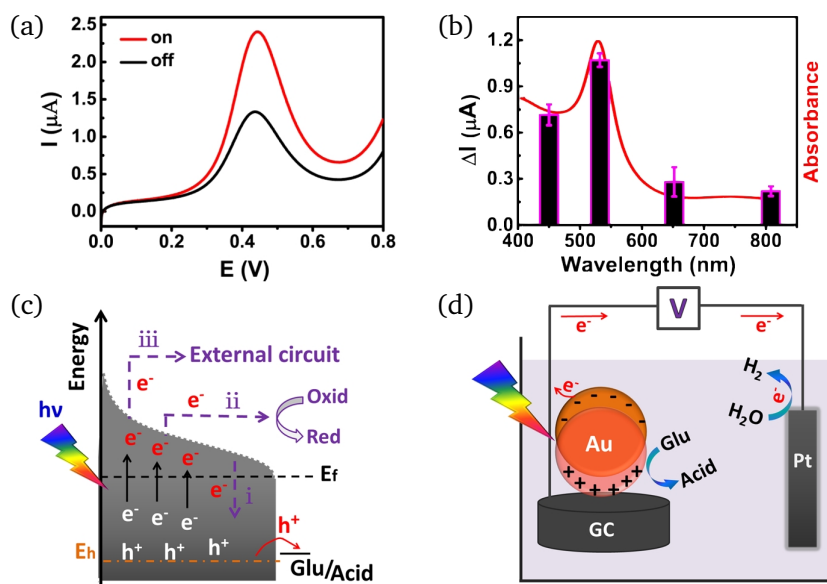


FIGURE I.52 – Illustration de l'accélération d'origine plasmonique de l'oxydation électrochimique du glucose en acide gluconique à la surface de nanosphères d'or ($D = 15$ nm) physisorbées sur un électrode de carbone vitreux. (a) Effet de l'irradiation plasmonique à $\lambda = 532$ nm sur la cinétique de transfert électronique mesurée par voltampérométrie linéaire. (b) Effet de la longueur d'onde d'irradiation plasmonique sur la cinétique de transfert électronique et comparaison avec le spectre d'extinction des nanoparticules étudiées. (c) Mécanisme supposé de l'activation plasmonique de réactions électrochimiques via la contribution des porteurs de charge chauds. (d) Illustration du dispositif expérimental mettant en évidence des transformations mises en jeu. Figures issues de [82].

neuse à un photocourant. Ce phénomène, évalué à différentes longueurs d'onde, s'est avéré d'ailleurs plus intense pour des irradiations à des longueurs d'onde proches de la position de la résonance plasmonique [FIGURE I.52 (b)]. Ces résultats étayent la conclusion, quant au fait que la résonance plasmonique soit le facteur majeur à l'origine de l'accroissement du courant.

Pour expliquer les données expérimentales, les auteurs suggèrent un mécanisme prenant appui sur la contribution des trous chauds à la surface nanostructures d'or, dont la formation est assurée par excitation plasmonique. Les trous chauds générés, hors équilibre, peuvent être impliqués dans trois processus [FIGURE I.52 (c)] :

- (i) la recombinaison avec les électrons chauds,
- (ii) un échange d'électrons avec une espèce en solution,
- (iii) le transfert par le circuit externe au montage.

Il est donc probable que, pour un potentiel d'électrode suffisamment élevé, les niveaux énergétiques du glucose et des trous chauds soient adaptés pour qu'un transfert électronique d'origine plasmonique vienne s'ajouter au transfert électronique purement d'origine électrochimique. Il en résulte alors une contribution cinétique supplémentaire sous forme de photocourant, qui vient contribuer à la cinétique globale d'oxydation du glucose [FIGURE I.52 (d)].

b. Amélioration de la cinétique de transfert de charge

Une étude récente de M. SHAHABUDDIN *et coll.* a permis d'aller plus loin dans la compréhension des effets cinétiques liés à l'excitation plasmonique. [87] En étudiant un système électrochimique modèle, le couple hexacyanoferrate (III)/(II), les auteurs ont observé une exaltation de la cinétique électrochimique. Cette exaltation cinétique, à nouveau imputable à un photocourant d'origine plasmonique, se traduit également par une amélioration de la cinétique électrochimique du transfert de charge à vitesse de balayage constante. Cet effet est notamment démontré par la diminution de la différence de potentiel de pic ΔE_p entre le pic d'oxydation et le pic de réduction [FIGURE I.53 (a) & (b)]. La réversibilité est approchée plus efficacement dans le cas de l'électrode plane irradiée que dans le cas de l'électrode nanostructurée irradiée. Néanmoins, l'amélioration de la cinétique de transfert de charge par rapport à l'absence d'activation plasmonique est plus marquée sur une électrode nanostructurée. Ce phénomène est également mis en évidence sur la FIGURE I.53 (c) par la représentation de RANDLES-SEVCIK,

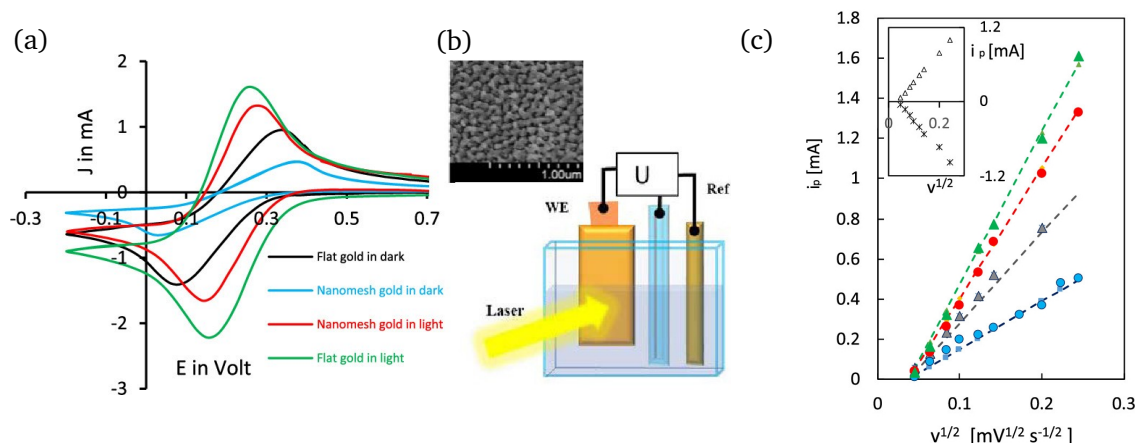


FIGURE I.53 – Effet de l'irradiation plasmonique sur la cinétique de transfert de charge envers le couple ferricyanure/ferrocyanure à la surface d'une électrode d'or plane ou nanostructurée. (a) Voltampérogrammes sur différents types d'électrode avec et sans irradiation plasmonique. (b) Dispositif expérimental et état de surface de l'électrode nanostructurée. (c) Analyse de la cinétique de transfert de charge via la représentation de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Figures issues de [87].

c'est-à-dire l'étude de l'intensité de pic i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage \sqrt{v} . Ces données expérimentales ont permis de remonter quantitativement à une constante cinétique apparente de transfert électronique hétérogène (TEH) k_{TEH} . Les auteurs ont ainsi pu valider une exaltation d'un facteur 3 de ce paramètre du fait de l'irradiation plasmonique. Il faut néanmoins souligner que cette étude électrochimique ne permet pas d'écarter les contributions dues à l'échauffement local de la surface ou encore les effets des champs locaux à la surface des nano-objets.

Bilan d'étape. Cette première approche a mis en évidence les effets du plasmon sur la cinétique d'une transformation nécessitant une activation électrochimique, c'est-à-dire qui ne pourrait avoir lieu spontanément ou sous seule excitation plasmonique. Aucune information ne peut pour autant être recueillie quant à l'énergie de porteurs de charge chauds. Il peut d'ailleurs paraître surprenant que l'effet constaté ne soit que de nature cinétique. On aurait pu s'attendre à un abaissement du potentiel nécessaire pour observer l'oxydation du glucose, compte tenu du fait que l'excitation photonique vient apporter une énergie supplémentaire aux porteurs de charge, en plus de l'énergie déjà fournie par la modification du potentiel d'électrode. Ce qui fait la faiblesse de cette approche, c'est que l'outil électrochimique sert à la fois de paramètre, via la modification du potentiel, et à la fois d'outil de mesure, via la lecture du courant. Afin de pouvoir finement dissocier ces contributions, il convient donc de développer des techniques couplées permettant de mettre en évidence ces transformations électrochimiques par d'autres méthodes.

3. Apport des méthodes couplées

Le développement de méthodologies qui font appel à des techniques couplées, dont l'une relève nécessairement de l'électrochimie, a ouvert la voie à une interprétation plus fine de l'activation plasmonique de transformations électrochimiques. Parmi les techniques couplées, deux catégories se distinguent selon le rôle que joue l'outil électrochimique.

- **Premier cas.** L'électrochimie est utilisée comme un outil de stimulation, via la modulation du potentiel, qui permet de contrôler la transformation plasmonique. Dans ce cas, l'autre technique devra mettre en évidence et mesurer l'efficacité de la transformation, à l'image de la microscopie en champ sombre ou du Raman exalté de surface (SERS) ; [83, 88]
- **Second cas.** L'électrochimie sert de méthode de détection de la réaction plasmonique, tel que via la microscopie électrochimique (SECM) par exemple. Dans ce cas, le contrôle sera exercé par d'autres facteurs, telles que la modulabilité des systèmes d'oxydo-réduction (modification des énergies des orbitales moléculaires) ou des nanoparticules (taille, géométrie). [84]

a. Approche couplée avec l'électrochimie comme un outil de stimulation

Dans le cas où l'outil électrochimique sert à imposer un potentiel, la mesure de courant sous irradiation plasmonique ne peut être un moyen de détection de la transformation électrochimique. D'autres techniques doivent alors prendre le relais, en les choisissant de manière adaptée à la nature de la transformation, c'est-à-dire à la détection des réactifs et/ou des produits.

Une polymérisation plasmoniquement induite sous contrôle de potentiel. Parmi les grandes catégories de transformations étudiées à la surface des nanoparticules d'or, on dénombre quelques exemples de réactions d'électro- ou de photopolymérisations. L'équipe de C. PENZA *et coll.* a étudié, entre autres, la formation d'une couche de polymère à la surface des nanoparticules d'or qui a pu être détectée par voie spectroscopique. [83] Les auteurs se sont intéressés à la polymérisation anodique de l'aniline sur des nanosphères d'or ($D = 80$ nm) physisorbées sur un substrat transparent et conducteur en oxyde d'indium et d'étain (ITO) [FIGURE I.54 (a)]. À l'aide d'un dispositif couplant la microscopie en champ sombre avec un contrôle électrochimique, la formation de polyaniline a pu être mise en évidence par

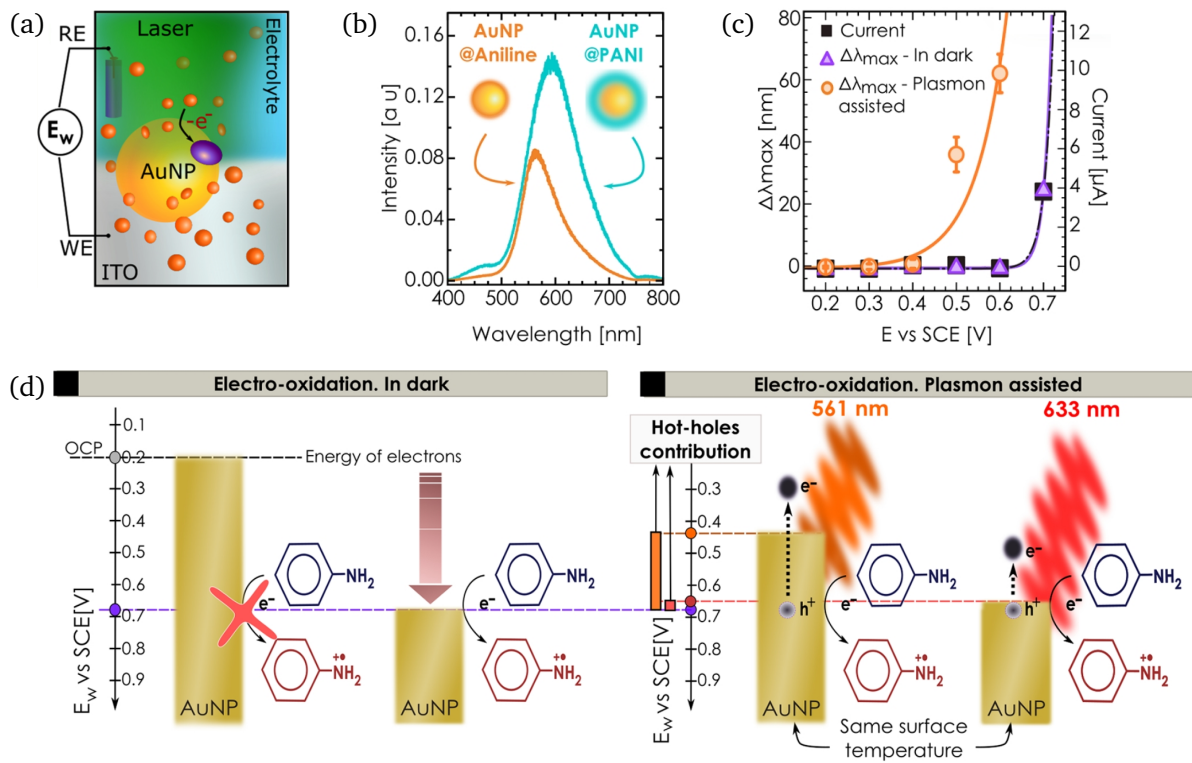


FIGURE I.54 – Activation plasmonique de l'électropolymérisation anodique de l'aniline détectée à l'aide d'un dispositif photo-électrochimique. (a) Dispositif expérimental photo-électrochimique. Des nanoparticules d'or ($D = 80$ nm) déposées sur une électrode transparente et conductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) en présence d'un électrolyte aqueux composé d'aniline et d'acide sulfurique sont étudiées conjointement par électrochimie et par microscopie en champ sombre. (b) Déplacement spectral dans le spectre de diffusion d'une nanoparticule d'or du fait de la présence d'une coquille de polyaniline à sa surface. (c) Détection électrochimique et spectroscopique du phénomène de polymérisation sous effet du potentiel et de l'excitation plasmonique ($\lambda = 561$ nm). (d) Mécanisme d'électro-oxydation de l'aniline en présence ou en absence d'excitation plasmonique. Figures issues de [83].

un décalage spectral de la bande plasmonique de l'or. La modification locale d'indice au voisinage de la nanoparticule, due au matériau polymère, se traduit par un décalage vers le rouge d'environ $\Delta\lambda \approx 40$ nm [FIGURE I.54 (b)]. Les auteurs ont ainsi pu étudier l'effet de l'excitation plasmonique sur la réaction de polymérisation anodique, en s'appuyant sur la mesure du maximum de diffusion des nanoparticules. Dans l'obscurité, la polymérisation induite, pour un potentiel au-delà d'une valeur seuil de $E_{\text{seuil, obs}} \approx 0,68$ V/ECS, est détectée par voltampérométrie linéaire et par décalage spectral du plasmon. En revanche, sous irradiation plasmonique à $\lambda = 561$ nm, la réaction de polymérisation a lieu à des potentiels inférieurs : le décalage plasmonique, qui détecte la formation du polymère, est en effet observé au-delà d'un potentiel $E_{\text{seuil, plasmon}} > 0,44$ V vs ECS [FIGURE I.54 (c)].

Une contribution directe des trous chauds. Le décalage du potentiel seuil de polymérisation, avec ou sans irradiation, traduit donc à quel point l'excitation plasmonique catalyse la réaction de polymérisation d'un point de vue thermodynamique. L'effet photocatalytique peut être expliqué par la contribution des porteurs de charge chauds [FIGURE I.54 (d)]. Dans l'obscurité et au potentiel d'abandon E_{abandon} (OCP), la polymérisation de l'aniline ne peut avoir lieu puisque l'énergie de FERMÍ est trop élevée par rapport à la position énergétique de l'orbitale HO (Haute Occupée) de l'aniline. L'augmentation du potentiel d'électrode entraîne l'abaissement de l'énergie de FERMÍ jusqu'à une valeur seuil permettant le transfert électronique de l'aniline vers l'électrode. Sous excitation plasmonique, des trous chauds sont générés et leur positionnement énergétique permet d'assurer l'oxydation de l'aniline, pour des valeurs de potentiel E inférieures à ceux utilisés en absence de lumière.

Une estimation de l'énergie des trous chauds. En raisonnant sur la modification du niveau de FERMI au sein de la nanoparticule, il apparaît que la variation du potentiel seuil de polymérisation puisse également renseigner sur l'énergie formellement exploitable des trous chauds sous irradiation. La différence de potentiel seuil $\Delta E = E_{\text{seuil, obs}} - E_{\text{seuil, plasmon}}$ quantifie en effet le gain énergétique dû aux trous chauds : $\mathcal{E}_{\text{trous chauds}} = e\Delta E \approx 0,24 \text{ eV}$ pour une irradiation à $\lambda = 561 \text{ nm}$. Ce résultat traduit donc le fait que seuls $\frac{\mathcal{E}_{\text{trous chauds}}}{\mathcal{E}_{\text{photon}}} \approx 11\%$ de l'énergie photonique initiale ($\lambda = 561 \text{ nm}$) contribuent en pratique à l'activation de la transformation. Il en découle donc que les pertes énergétiques dues à l'ensemble des phénomènes de relaxation sont loin d'être négligeables.

Une approche analogue pour estimer la contribution énergétique des électrons chauds. Une étude récente réalisée dans le domaine cathodique a permis d'aboutir à des résultats comparables pour les électrons chauds. L. YU *et coll.* se sont focalisés sur la réduction du 4-nitrothiophénol (4-NTP) en 4-aminothiophénol (4-ATP) détectée par spectroscopie Raman exaltée de surface [FIGURE I.55 (a)]. [88] De telles sondes ont déjà été utilisées pour l'activation plasmonique de transformations sur des nanoparticules d'argent. [85] À partir des signaux Raman du 4-NTP et du 4-ATP greffés sur les nanosphères d'or, les auteurs ont pu suivre la conversion des composés en fonction du potentiel d'électrode, en présence ou en absence d'irradiation [FIGURE I.55 (b) & (c)]. En absence d'irradiation, aucune réduction n'est observée pour un potentiel $E = 0,00 \text{ V/AgCl - Ag}$ alors qu'elle est détectée sous irradiation dès que $E < 0,20 \text{ V/AgCl - Ag}$. La cinétique de réduction est d'autant plus favorable que le potentiel appliqué est bas et donc proche du seuil thermodynamique devant être atteint dans l'obscurité.

Par analogie avec les mécanismes proposés en oxydation, les auteurs présupposent que les électrons chauds sont à l'origine de l'activation plasmonique observée [FIGURE I.56]. À nouveau, la modulation en potentiel permet de fournir de l'énergie électronique nécessaire au transfert vers la sonde moléculaire. En cas d'excitation plasmonique, l'énergie électronique à fournir est moindre du fait de l'apport énergétique des électrons chauds. L'écart en potentiel maximal entre la transformation permise électrochimiquement et la transformation permis photoélectrochimiquement donne accès à l'énergie maximale des électrons chauds. Il en résulte un énergie formelle maximale des électrons chauds de $\mathcal{E}_{\text{électrons chauds}} = 0,32 \text{ eV}$ soit $\frac{\mathcal{E}_{\text{électrons chauds}}}{\mathcal{E}_{\text{photon}}} \approx 16\%$ de l'énergie totale incidente.

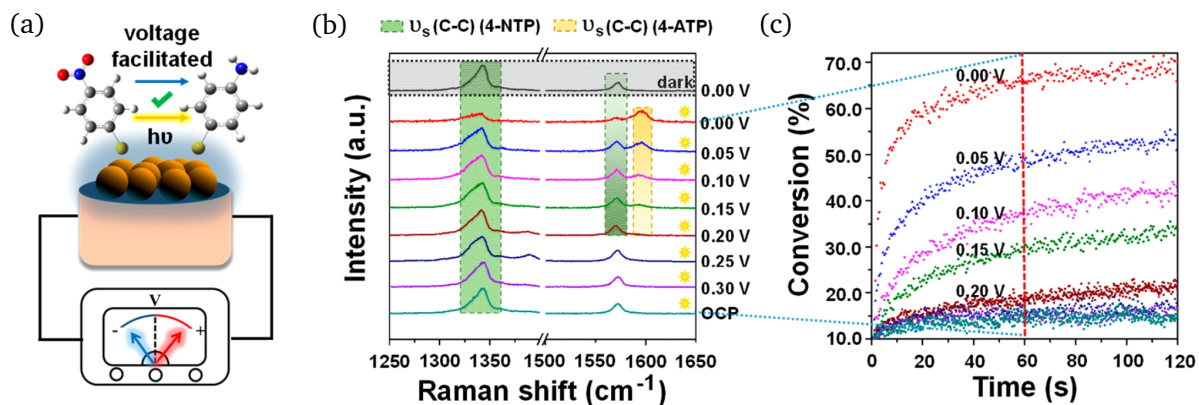


FIGURE I.55 – Activation plasmonique de la réduction du 4-nitrothiophénol détecté par spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS). (a) Illustration de la réduction plasmoniquement induite du 4-nitrothiophénol sous contrôle de potentiel. Spectres Raman exaltés de surface (b) et suivi cinétique associé (c) de la réduction du 4-nitrothiophénol greffés sur des nanosphères d'or ($D = 60 \text{ nm}$) sous irradiation laser à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ à des potentiels compris entre $0,30 \text{ V/AgCl - Ag}$ et $0,00 \text{ V/AgCl - Ag}$. Figures issues de [88].

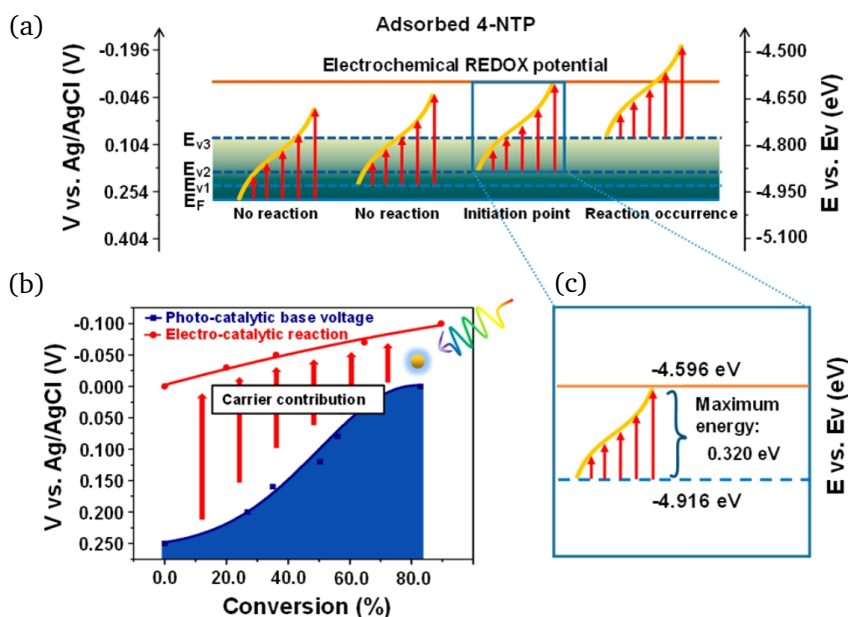


FIGURE I.56 – Interprétation de l'activation plasmonique de la réduction du 4-nitrothiophénol. (a) Diagrammes de génération des électrons chauds en fonction du potentiel appliqué. (b) Comparaison des activités électrocatalytiques et photocatalytiques à même taux de conversion. (c) Diagramme détaillé correspondant au seuil de faisabilité de la réduction. E_F correspond à l'énergie du niveau de FERMÍ à l'abandon, tandis que $E_{V,i}$ désignent des énergies de FERMÍ sous des valeurs de potentiel décroissant. Figures issues de [88].

b. Approche couplée avec l'électrochimie comme outil de détection de la transformation

Les exemples précédents ont montré que la modulation du potentiel d'électrode permet de contrôler le niveau d'énergie des électrons au sein des nanoparticules. C'est donc une technique autre que l'électrochimie qui assure la détection du transfert électronique vers ou depuis le système moléculaire lors de l'excitation plasmonique. Réciproquement, une mesure ampérométrique pourrait être aussi une méthode pour déterminer un changement d'état rédox d'une sonde. Dans ce cas néanmoins, la modulation du potentiel d'électrode ne peut être effectué de pair avec la modification du niveau de FERMÍ au sein des nanoparticules : une autre électrode de travail doit alors être approchée de la surface d'or, comme en microscopie électrochimique, pour en caractériser électrochimiquement l'environnement. À défaut, la modularité énergétique peut être introduite à l'échelle d'une déclinaison des sondes moléculaires, présentant chacune des niveaux d'énergie distincts. C'est l'approche que proposent Y. YU *et coll.* via une sélection de sondes moléculaires dont les potentiels standard sont répartis sur tout une gamme de potentiel [TABLEAU I.5]. [84]

Réducteurs étudiés	[FcMeOH]	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[FcTMA] ⁺	[IrCl ₆] ³⁻
E° (V/AgCl – Ag)	0,198	0,241	0,395	0,723
\mathcal{E}_{HO} (eV vs vacuum)	-4,90	-4,94	-5,10	-5,42

TABLEAU I.5 – Déclinaison des sondes moléculaires aux propriétés électrochimiques et énergétiques différentes pour Y. YU *et coll.*. Potentiels standard et énergie de l'orbitale haute occupée HO déterminés par voltampérométrie stationnaire. Données issues de [84].

Une activation plasmonique détectée par microscopie électrochimique. Pour étudier l'oxydation des sondes moléculaires, les auteurs ont mis en place un dispositif expérimental faisant appel à la microscopie électrochimique, *Scanning ElectroChemical Microscopy* (SECM) en anglais. Cette technique permet de détecter localement la présence d'espèces électroactives, telles que [Fe(CN)₆]⁴⁻, à l'aide d'une ultramicroélectrode polarisée que l'on peut approcher à des distances micrométriques d'une sur-

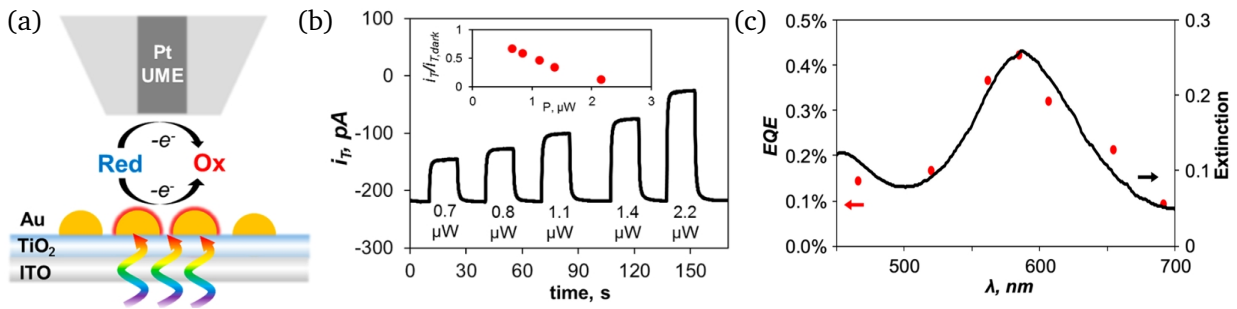


FIGURE I.57 – Activation plasmonique de l'oxydation des ions ferrocyanure détectée par microscopie électrochimique compétitive. (a) Dispositif expérimental de mesure compétitive. (b) Mesure du courant au sein de l'ultramicroélectrode i_T placée à $10\ \mu\text{m}$ de la surface Au/TiO₂/ITO irradiée à $\lambda = 585\ \text{nm}$ à différentes puissances. Encart. Rapport entre i_T et $i_{T,\text{dark}}$ mesuré à l'obscurité en fonction de la puissance. (c) Comparaison entre l'efficacité quantique externe en fonction de la longueur d'onde d'excitation et la réponse plasmonique du substrat en extinction. Figures issues de [84].

face d'intérêt. [92] Le substrat se compose d'une surface d'oxyde d'indium et d'étain ITO, recouverte d'une couche de dioxyde de titane TiO₂ en contact avec des îlots d'or : le dioxyde de titane TiO₂ sert de semi-conducteur pour assurer une séparation de charge efficace et ainsi prolonger la durée de vie des porteurs de charge chauds [FIGURE I.57 (a)]. Le dispositif est exploité en mode compétitif, dans la mesure où l'oxydation de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ peut être assurée localement à la fois électrochimiquement via la pointe polarisée et via à la surface des nanoparticules d'or par activation plasmonique lorsque l'échantillon est irradié. Les auteurs ont alors pu constater que, sous excitation plasmonique, le courant en microscopie électrochimique est d'autant plus faible que la puissance d'irradiation est grande. Ces résultats suggèrent que l'oxydation est donc partiellement assurée à l'échelle du système plasmonique et que l'efficacité de ce transfert électronique est modulée par la puissance d'irradiation [FIGURE I.57 (b)]. À partir des données expérimentales, les auteurs ont pu quantifier l'efficacité quantique externe, notée EQE pour *External Quantum Efficiency*, c'est-à-dire le ratio entre le flux électronique d'origine plasmonique et le flux photonique incident. Il apparaît que l'efficacité de l'irradiation plasmonique est maximale lorsque le système absorbe à la longueur d'onde d'étude, ce qui confirme la contribution potentielle des trous chauds [FIGURE I.57 (c)]. En conséquence, Y. YU *et coll.* proposent une description de la génération de porteurs de charge chauds et des mécanismes de transfert avec le système moléculaire. Seuls des trous chauds d'énergies adaptées peuvent contribuer à l'activation plasmonique. Les

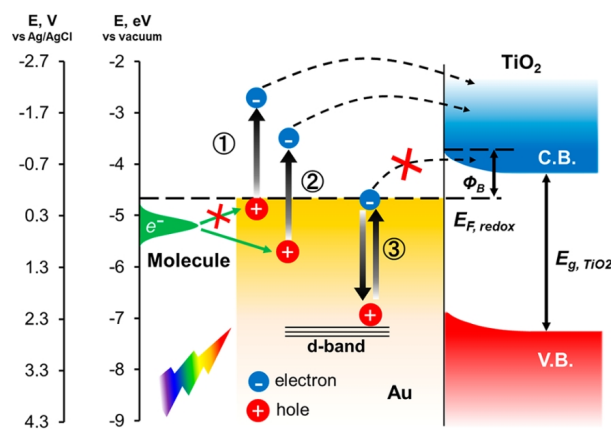


FIGURE I.58 – Génération de porteurs de charge chauds et mécanismes de transfert. ① Trous chauds, générés à proximité du niveau de FERMI, trop haut en énergie pour permettre d'oxyder la sonde moléculaire. ② Trous chauds d'énergie adaptée pour le transfert de charge ainsi que la séparation de charge. ③ Trous chauds trop profonds en énergie ne permettant pas de séparation de charge et donc de faible durée de vie. Figure issue de [84].

trous en question doivent être assez bas en énergie pour permettre un transfert d'électrons depuis le système électrochimique et mais suffisamment hauts en énergie pour que les électrons promus puissent être injectés dans la bande de conduction du dioxyde de titane et éviter toute recombinaison [FIGURE I.58].

Une estimation de la température des trous chauds. Déterminer la proportion de porteurs chauds présentant un pouvoir oxydant suffisant pour que l'oxydation ait lieu revient à sonder la distribution énergétique des trous chauds au sein du système Au/TiO₂/ITO. Aussi, en utilisant différentes sondes moléculaires, les auteurs ont pu constater que plus le système est difficile à oxyder, c'est-à-dire que son orbitale haute occupée HO est basse en énergie, plus l'efficacité de l'activation plasmonique est faible. Seuls des trous profonds en énergie et dont l'électron initial a été injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur sont en effet assez oxydants pour assurer le transfert électronique [FIGURE I.59 (a)]. En s'intéressant à des sondes plus aisément oxydables, on accède donc à l'énergie des trous moins profonds de sorte à pouvoir reconstituer la distribution énergétique des trous [FIGURE I.59 (b)]. En faisant l'hypothèse d'une distribution de FERMI-DIRAC pour la répartition électronique en régime permanent, Y. YU *et coll.* ont ainsi pu remonter à la température effective des trous chauds à différentes longueurs d'onde. En particulier, à la résonance plasmonique, une température effective des trous chauds $T_{\text{eff}} = 1802 \text{ K}$ est atteinte, en accord avec la description d'un système électronique qui ne peut atteindre un équilibre thermique avec le réseau.

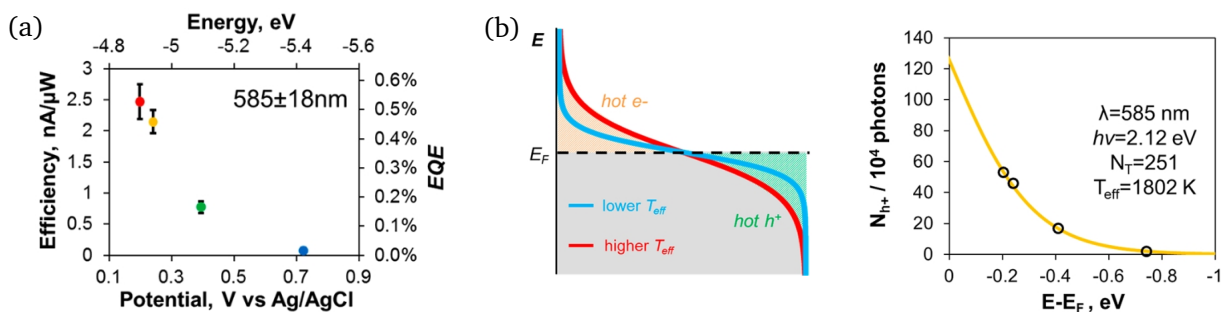


FIGURE I.59 – Efficacité de l'activation plasmonique et distribution des trous chauds. (a) Efficacité quantique externe de l'activation plasmonique en fonction de l'énergie de l'orbitale haute occupée HO des sondes moléculaires. (b) Distribution électronique des porteurs de charge chauds d'un point de vue schématique (à gauche) et extraite expérimentalement pour les trous chauds à $\lambda = 585 \text{ nm}$ (à droite). Dans la distribution expérimentale, chaque point correspond à l'étude d'une sonde moléculaire. Figures issues de [84].

4. Bilan d'étape sur l'apport de l'outil électrochimique pour l'activation de transformations sous contrôle plasmonique

L'électrochimie permet d'accéder indirectement à la contribution énergétique des électrons ou des trous chauds et ainsi d'estimer l'efficacité énergétique du processus d'activation : seuls 10 à 20 % de l'énergie photonique initiale est en pratique récupérable pour la transformation. Ces résultats sont bien inférieurs au cas de la photocatalyse avec semi-conducteur dont les mécanismes de relaxation diffèrent. D'un point de vue plus applicatif, la modulation du niveau de FERMI au sein de la nanoparticule d'or permet d'étendre leurs domaines d'utilisation à des réactions impliquant des espèces électroactives vis-à-vis desquelles elles étaient inertes en photocatalyse. Le procédé développé est alors électrophotocatalytique, dans le sens où une partie de l'énergie nécessaire à la transformation est d'origine électrique, via l'application d'un potentiel d'électrode, et l'autre est issue de l'excitation plasmonique.

Projet de thèse

Ce projet de thèse s'inscrit dans une dynamique internationale de développement de la photoélectrocatalyse plasmonique. À l'échelle du laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon, ces travaux constituent une activité de recherche nouvelle et transversale, visant à tirer profit tant des compétences en synthèse de nanostructures variées et en caractérisations photoniques que de son expertise en électrochimie.

L'état des lieux qui vient d'être mené a montré la contribution croissante de l'électrochimie pour l'étude et le contrôle des propriétés plasmoniques, que ce soit à l'échelle des nanoparticules seules ou de leur couplage vis-à-vis des sondes électrochimiques. En photoélectrocatalyse plasmonique, les propriétés activantes des nanoparticules anisotropes restent toutefois peu étudiées, alors qu'elles offrent des perspectives prometteuses en termes de contrôle spatial de la transformation. Par ailleurs, la modulabilité des dispositifs nanoparticule | sonde repose notamment sur la flexibilité des méthodes électrochimiques (contrôle potentiométrique ou galvanométrique) et sur la diversité des sondes moléculaires rédox envisageables. Or, diversifier les sondes électrochimiques offrirait une autre voie d'accès pour sonder les niveaux d'énergie des porteurs de charge chauds. Enfin, la plupart des études de littérature se sont focalisées sur le comportement photoélectrochimique de nanoparticules uniques. Cette approche ne permet néanmoins pas de prédire le comportement d'un système macroscopique dense en nanoparticules, nécessaires pour étudier des transformations plasmoniques à plus grande échelle.

Dans ce contexte, l'objectif du projet consiste à étudier à différentes échelles les phénomènes électrochimiques et photoélectrochimiques intervenant à la surface de nanoparticules d'or immobilisées sur des électrodes modifiées.

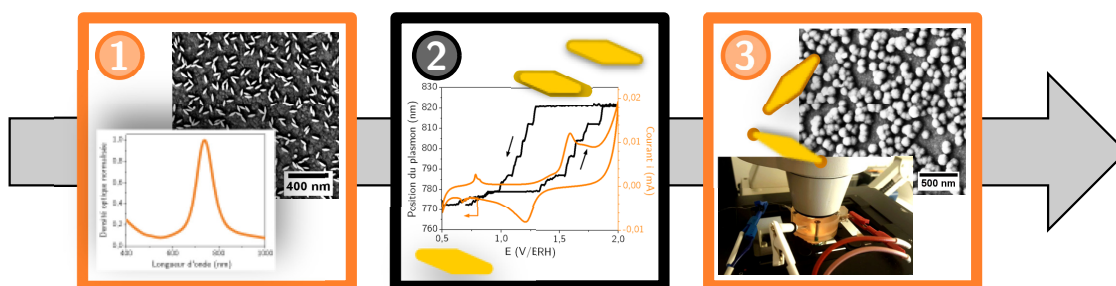


FIGURE I.60 – Aperçu de la progression de l'étude des propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques des électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or. **1.** Développement et caractérisations des électrodes multifonctionnelles à base de nanoparticules d'or. **2.** Modulations électrochimiques des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or. **3.** Vers une modulation des propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or.

Dans un premier temps, nous avons développé des électrodes modifiées transparentes à base de nanoparticules d'or pour répondre à termes aux besoins de l'activation électrochimique sous excitation plasmonique [FIGURE I.60 (1)]. Nous avons mis en place un procédé de greffage permettant de concevoir des électrodes plasmoniques à partir de suspensions colloïdales de nanosphères, de nanobâtonnets et de nanobipyramides. Cette méthode permet un contrôle de la densité en nano-objets tout en conservant leurs propriétés plasmoniques individuelles. Ces électrodes ont ainsi permis de caractériser finement l'état de surface des nanoparticules d'or par voie électrochimique, en complément d'études en microscopie électronique : leur surface est en effet apparu comme un des paramètres à prendre en compte lors des études couplées impliquant conjointement des mesures électrochimiques et spectroscopiques.

Les électrodes modifiées de haute densité ont été caractérisées par spectroélectrochimie [FIGURE I.60 (2)]. Le suivi expérimental du décalage de la position de la résonance plasmonique des nanoparticules d'or sous l'effet du potentiel d'électrode a permis de mettre évidence un couplage avec les événements électrochimiques à la surface des nano-objets. Une analyse fine des signaux plasmoniques et électrochimiques ainsi que des simulations numériques ont révélé le rôle prépondérant de l'oxydation de l'or sur ce phénomène. Plus encore, la spectroélectrochimie plasmonique a également ouvert des portes en termes d'analyse et de compréhension des mécanismes de croissance des nano-objets anisotropes.

Pour finir, les électrodes modifiées ont été exploitées à des fins d'activation plasmonique de transformations photoélectrocatalysées [FIGURE I.60 (3)]. Le choix des espèces moléculaires électroactives s'est porté sur des dérivés oxydables à base de pyrrole et sur des dérivés réductibles de viologène. Nous avons synthétisé et étudié des sondes de potentiel d'oxydoréduction variable au voisinage des nanoparticules d'or pour en valider les propriétés physico-chimiques en vue d'une activation plasmonique. Des résultats préliminaires encourageants ont été collectés sur ces matériaux dans le cadre de premières expériences de photoélectrocatalyse par effet plasmon. Ces études servent de point de départ pour optimiser les dispositifs expérimentaux et les systèmes hybrides associant nanoparticules et sondes électroactives dans le but d'illustrer pleinement la contribution des nanoparticules anisotropes à l'activation localisée de transformations par effet plasmonique.

Références bibliographiques - Chapitre I

- [1] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, K.-P. Martinek, *Nature* **2000**, 407, 691.
- [2] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145.
- [3] D. Astruc, *Chemical Reviews* **2020**, 120, 461.
- [4] D. Château, S. David, G. Berginc, C. Lopes, F. Chaput, F. Lerouge, A. Désert, C. Andraud, S. Parola, *ACS Applied Nano Materials* **2022**, 5, 3773.
- [5] G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y. Y. Broza, S. Billan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, H. Haick, *Nature Nanotechnology* **2009**, 4, 669.
- [6] J.-M. Rye, C. Bonnet, F. Lerouge, M. Pellarin, J. Lermé, S. Parola, E. Cottancin, *Nanoscale* **2018**, 10, 16094.
- [7] T. Stuchinskaya, M. Moreno, M. J. Cook, D. R. Edwards, D. A. Russell, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2011**, 10, 822.
- [8] S. D. Brown, P. Nativo, J.-A. Smith, D. Stirling, P. R. Edwards, B. Venugopal, D. J. Flint, J. A. Plumb, D. Graham, N. J. Wheate, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 4678.
- [9] D. Schaming, *Annales des Mines - Réalités industrielles* **2018**, Novembre 2018, 45.
- [10] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, I. U. of Pure and Applied Chemistry (Editors), *Standard potentials in aqueous solution*, Monographs in electroanalytical chemistry and electrochemistry, M. Dekker, New York, 1st ed edition **1985**.
- [11] J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 5132.
- [12] F. Ladstädter, U. Hohenester, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Physical Review B* **2004**, 70, 235125.
- [13] D. E. Aspnes, E. Kinsbron, D. D. Bacon, *Physical Review B* **1980**, 21, 3290.
- [14] K. D. Sattler (Editor), *Handbook of Nanophysics : Nanoelectronics and Nanophotonics*, CRC Press, Boca Raton **2010**.
- [15] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie*, number 2 in Echelles, belin edition **2006**.
- [16] R. Rosei, *Physical Review B* **1974**, 10, 474.
- [17] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, P. Mélinon, *Physical Review B* **2004**, 70, 165409.
- [18] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Physical Review B* **1972**, 6, 4370.
- [19] M. A. Garcia, *Journal of Physics D : Applied Physics* **2011**, 44, 283001.
- [20] L. M. Liz-Marzán, Nanometals : Formation and Color*, in *Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals*, Jenny Stanford Publishing **2020**.
- [21] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, 58, 267.
- [22] L. M. Liz-Marzán, A. Sanchez Iglesias, EUSMI / European Soft Matter Infrastructure.
- [23] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 293.
- [24] M. Chanana, L. M. Liz-Marzán, *Nanophotonics* **2012**, 1, 199.
- [25] P. N. Njoki, I.-I. S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C.-J. Zhong, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 14664.
- [26] L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, 22, 32.
- [27] M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, *Gold Bulletin* **2008**, 41, 195.

- [28] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1870.
- [29] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 646.
- [30] S. Wang, W. Xi, F. Cai, X. Zhao, Z. Xu, J. Qian, S. He, *Theranostics* **2015**, *5*, 251.
- [31] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Maragò, M. A. Iatì, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2017**, *29*, 203002.
- [32] A. F. Moreira, C. F. Rodrigues, C. A. Reis, E. C. Costa, I. J. Correia, *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *270*, 168.
- [33] V. Pellas, J. Blanchard, C. Guibert, J.-M. Krafft, A. Miche, M. Salmain, S. Boujday, *ACS Applied Nano Materials* **2021**, *4*, 9842.
- [34] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, R. Drezek, *Technology in Cancer Research & Treatment* **2004**, *3*, 33.
- [35] L. Lu, G. Burkey, I. Halaciuga, D. V. Goia, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *392*, 90.
- [36] J. Perez, E. Bellanger, X. Ducros, V. Renvoizé, P. Roux, *Physique MPSI-PCSI-PTSI. Cours complets avec tests, exercices et problèmes corrigés.*, Cap Prépa, Paris, pearson education edition **2009**.
- [37] C. Bohren, D. Huffman, Particles Small Compared with the Wavelength, in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pages 130–157, John Wiley & Sons, Ltd **2007**.
- [38] N. Harris, M. G. Blaber, G. C. Schatz, Optical Properties of Metal Nanoparticles, in B. Bhushan (Editor), *Encyclopedia of Nanotechnology*, pages 3027–3048, Springer Netherlands, Dordrecht **2016**.
- [39] S. Link, M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8410.
- [40] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377.
- [41] S. A. Maier, *Plasmonics : fundamentals and applications*, Springer, New York **2007**.
- [42] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag, Berlin **1995**.
- [43] C. Zhan, M. Moskovits, Z.-Q. Tian, *Matter* **2020**, *3*, 42.
- [44] H.-H. Shin, J.-J. Koo, K. S. Lee, Z. H. Kim, *Applied Materials Today* **2019**, *16*, 112.
- [45] M. A. Kats, N. Yu, P. Genevet, Z. Gaburro, F. Capasso, *Optics Express* **2011**, *19*, 21748.
- [46] M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, *Nature Nanotechnology* **2015**, *10*, 25.
- [47] Y. Zhang, S. He, W. Guo, Y. Hu, J. Huang, J. R. Mulcahy, W. D. Wei, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 2927.
- [48] F. Kameche, W. Heni, S. Telitel, L. Vidal, S. Marguet, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, R. Bachelot, O. Soppera, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 8719.
- [49] S. W. Lee, J. W. Hong, H. Lee, D. H. Wi, S. M. Kim, S. W. Han, J. Y. Park, *Nanoscale* **2018**, *10*, 10835.
- [50] E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 2344.
- [51] V.-Q. Nguyen, Y. Ai, P. Martin, J.-C. Lacroix, *ACS Omega* **2017**, *2*, 1947.
- [52] Y. Wang, S. Wang, S. Zhang, O. A. Scherman, J. J. Baumberg, T. Ding, H. Xu, *Nano Research* **2018**, *11*, 6384.
- [53] M. Fedoruk, M. Meixner, S. Carretero-Palacios, T. Lohmüller, J. Feldmann, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7648.
- [54] J. M. Walker, L. Gou, S. Bhattacharyya, S. E. Lindahl, J. M. Zaleski, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 5275.

- [55] J. Huang, B. d. Nijs, S. Cormier, K. Sokolowski, D.-B. Grys, C. A. Readman, S. J. Barrow, O. A. Scherman, J. J. Baumberg, *Faraday Discussions* **2019**, 214, 455.
- [56] S. Uchiyama, A. Prasanna de Silva, K. Iwai, *Journal of Chemical Education* **2006**, 83, 720.
- [57] G. Baffou, P. Berto, E. Bermúdez Ureña, R. Quidant, S. Monneret, J. Polleux, H. Rigneault, *ACS Nano* **2013**, 7, 6478.
- [58] E. Cortés, L. V. Besteiro, A. Alabastri, A. Baldi, G. Tagliabue, A. Demetriadou, P. Narang, *ACS Nano* **2020**, 14, 16202.
- [59] A. M. Brown, R. Sundararaman, P. Narang, W. A. Goddard, H. A. Atwater, *ACS Nano* **2016**, 10, 957.
- [60] L. Chang, L. V. Besteiro, J. Sun, E. Y. Santiago, S. K. Gray, Z. Wang, A. O. Govorov, *ACS Energy Letters* **2019**, 4, 2552.
- [61] C. Jia, X. Li, N. Xin, Y. Gong, J. Guan, L. Meng, S. Meng, X. Guo, *Advanced Energy Materials* **2016**, 6, 1600431.
- [62] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Électrochimie. Des concepts aux applications*, Sciences Sup, Dunod, Paris **2019**.
- [63] B. S. Hoener, S. R. Kirchner, T. S. Heiderscheid, S. S. E. Collins, W.-S. Chang, S. Link, C. F. Landes, *Chem* **2018**, 4, 1560.
- [64] Y. Wang, J. Deng, J. Di, Y. Tu, *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 1034.
- [65] H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Hayashi, A. Shibasaki, X. Li, K. Murakoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 14162.
- [66] C. P. Byers, B. S. Hoener, W.-S. Chang, M. Yorulmaz, S. Link, C. F. Landes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118, 14047.
- [67] C. Fernández-Blanco, A. Colina, A. Heras, V. Ruiz, J. López-Palacios, *Electrochemistry Communications* **2012**, 18, 8.
- [68] S. K. Guin, J. S. Pillai, A. S. Ambolikar, A. Saha, S. K. Aggarwal, *RSC Advances* **2013**, 3, 17977.
- [69] C. Novo, A. M. Funston, A. K. Gooding, P. Mulvaney, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 14664.
- [70] S. S. E. Collins, X. Wei, T. G. McKenzie, A. M. Funston, P. Mulvaney, *Nano Letters* **2016**, 16, 6863.
- [71] B. S. Hoener, H. Zhang, T. S. Heiderscheid, S. R. Kirchner, A. S. De Silva Indrasekara, R. Baiyasi, Y. Cai, P. Nordlander, S. Link, C. F. Landes, W.-S. Chang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, 8, 2681.
- [72] C. Jing, Y.-T. Long, *Electrochemical Science Advances*, 2, 1.
- [73] A. M. Brown, M. T. Sheldon, H. A. Atwater, *ACS Photonics* **2015**, 2, 459.
- [74] C. Jing, F. J. Rawson, H. Zhou, X. Shi, W.-H. Li, D.-W. Li, Y.-T. Long, *Analytical Chemistry* **2014**, 86, 5513.
- [75] C. Jing, Z. Gu, Y.-T. Long, *Faraday Discussions* **2016**, 193, 371.
- [76] X. Shan, U. Patel, S. Wang, R. Iglesias, N. Tao, *Science* **2010**, 327, 1363.
- [77] X. Shan, I. Díez-Pérez, L. Wang, P. Wiktor, Y. Gu, L. Zhang, W. Wang, J. Lu, S. Wang, Q. Gong, J. Li, N. Tao, *Nature Nanotechnology* **2012**, 7, 668.
- [78] S. K. Dondapati, M. Ludemann, R. Müller, S. Schwieger, A. Schwemer, B. Händel, D. Kwiatkowski, M. Djiango, E. Runge, T. A. Klar, *Nano Letters* **2012**, 12, 1247.
- [79] Y. Wang, X. Shan, H. Wang, S. Wang, N. Tao, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 1376.
- [80] A. Garcia, S. Wang, N. Tao, X. Shan, Y. Wang, *ACS Sensors* **2021**, 6, 502.

- [81] H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda, K. Murakoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 16051.
- [82] C. Wang, X.-G. Nie, Y. Shi, Y. Zhou, J.-J. Xu, X.-H. Xia, H.-Y. Chen, *ACS Nano* **2017**, *11*, 5897.
- [83] E. Pensa, J. Gargiulo, A. Lauri, S. Schlücker, E. Cortés, S. A. Maier, *Nano Letters* **2019**, *19*, 1867.
- [84] Y. Yu, K. D. Wijesekara, X. Xi, K. A. Willets, *ACS Nano* **2019**, *13*, 3629.
- [85] J. Liu, Z.-Y. Cai, W.-X. Sun, J.-Z. Wang, X.-R. Shen, C. Zhan, R. Devasenathipathy, J.-Z. Zhou, D.-Y. Wu, B.-W. Mao, Z.-Q. Tian, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 17489.
- [86] H.-Y. Peng, Y.-H. Xiao, H.-H. Yu, J.-Z. Wang, J.-D. Lin, R. Devasenathipathy, J. Liu, P.-H. Zou, M. Zhang, J.-Z. Zhou, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 24849.
- [87] M. Shahabuddin, A. K. Wilson, A. C. Koech, N. Noginova, *ACS Omega* **2021**, *6*, 34294.
- [88] L. Yu, A. Du, L. Yang, Y. Hu, W. Xie, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13*, 5495.
- [89] R. Devasenathipathy, J.-Z. Wang, Y.-H. Xiao, K. K. Rani, J.-D. Lin, Y.-M. Zhang, C. Zhan, J.-Z. Zhou, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*, 3821.
- [90] S. Ganguli, A. Sekretareva, *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 4110.
- [91] K. K. Rani, R. Devasenathipathy, J.-Z. Wang, X.-Y. Hui, J.-D. Lin, Y.-M. Zhang, L.-B. Zhao, J.-Z. Zhou, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian, *Current Opinion in Electrochemistry* **2022**, *34*, 100985.
- [92] D. Polcari, P. Dauphin-Ducharme, J. Mauzeroll, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 13234.

CHAPITRE II.

Développement et caractérisations
d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or

PARTIE 1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques de nanoparticules d'or

Pour développer des électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or, il est nécessaire de disposer de suspensions colloïdales parfaitement contrôlées en termes de géométrie et de polydispersité. Depuis les premières synthèses historiques [ENCART II.1], deux approches majeures se sont progressivement imposées pour la synthèse des nanoparticules d'or :

- l'approche *top-down*, qui vise à synthétiser des nanoparticules à partir d'or massif via des méthodes électrochimiques [1] ou des méthodes physiques d'ablation laser ; [2]
- l'approche *bottom-up*, qui s'appuie principalement sur la réduction d'un sel d'or en solution pour conduire à des atomes d'or, qui s'assemblent de façon contrôlée pour donner des nanoparticules.

Seule l'approche *bottom-up* en milieu aqueux a été retenue, en lien avec les savoirs-faire et l'expertise acquise au sein du laboratoire.

ENCART II.1 De la synthèse des nanoparticules d'or à travers l'histoire

Dès l'Antiquité, les artisans verriers ont insérés dans la matrice de verre des nanoparticules d'or pour en exploiter les propriétés optiques. [3] Malgré des savoirs-faire qui se sont développés au fil des siècles [4], les premiers écrits modernes relatant la préparation d'or colloïdal ne remontent qu'au XVII^{ème} siècle avec l'exemple du pourpre de CASSIUS. Ce procédé repose sur la réduction du trichlorure d'or AuCl_3 en présence de dichlorure et de tétrachlorure d'étain SnCl_2 et SnCl_4 (IV) dans l'eau régale pour former des nanoparticules de dioxyde d'étain SnO_2 recouvertes d'or métallique. [5] Michael FARADAY propose, en 1857, une étude rigoureuse de la synthèse, en réduisant le trichlorure d'or AuCl_3 en phase aqueuse en présence de phosphore natif P en milieu disulfure de carbone. Ces travaux l'ont d'ailleurs amené à étudier les propriétés optiques des nanoparticules d'or, notamment à travers la question de l'agrégation. [6]

Dans l'objectif de mettre en place des électrodes à base de nanoparticules d'or isotropes et anisotropes, nous nous sommes orientés vers la synthèse de nanosphères d'une part et de nanobipyramides et de nanobâtonnets d'autre part.

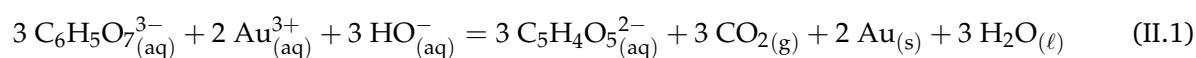
A. État de l'art sur la synthèse des nanoparticules d'or

On se propose donc d'aborder en premier lieu les voies de synthèse des nanosphères d'or et les mécanismes associés. L'étude sera ensuite étendue aux nanoparticules anisotropes, en se focalisant plus particulièrement sur les nanobipyramides d'or.

1. Synthèse des nanosphères d'or

a. Synthèse par germination-croissance *in situ*

Parmi les voies de synthèse des nanosphères d'or décrites dans la littérature, la réduction de l'acide tétrachloroaurique HAuCl_4 par les ions citrate est de loin la plus répandue. Introduite en 1951 par TURKEVICH [7] et depuis largement revisitée, la méthode dite *citrate* repose sur les propriétés réductrices du citrate de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ vis-à-vis d'un sel d'or (III) selon la réaction d'équation-bilan



Ce procédé aboutit à la formation de nanosphères monodisperses de diamètre contrôlé d'environ 20 nm, qui sont stable vis-à-vis de l'agrégation. Dans l'objectif de comprendre l'influence des différents paramètres (concentrations, températures, nature des réducteurs, ...), des protocoles dérivés, tels que l'approche de FRENS [8], ont permis d'accroître l'amplitude des tailles de particules accessibles – de 15

à 150 nm – en modulant le ratio entre la quantité d'or et la quantité des ions citrate. Cette voie de synthèse mène à des résultats plus difficilement reproductibles pour des solutions colloïdales moins stables et davantage polydisperses [FIGURE II.1]. [9] L'approche de SLOT & GEUZE permet de s'affranchir d'une telle problématique en introduisant, en plus des ions citrate, de l'acide tannique dont le rôle de réducteur se couple avec son caractère stabilisant des nanosphères pour pouvoir en contrôler la polydispersité et la stabilité. [10]

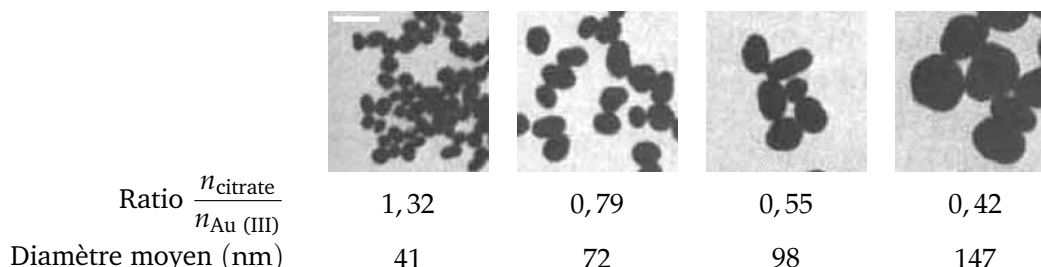


FIGURE II.1 – Images de microscopie électronique à balayage des nanosphères obtenues à l'aide de la méthode de FRENS en modulant le ratio entre la quantité de citrate de sodium et d'or Au (III). Échelle : 100 nm. Figure adaptée de [8].

D'autres voies de synthèse en milieu organique. D'autres approches, comme la méthode de BRUST & SCHIFFRIN, ont lieu en milieu biphasique. La réduction de l'acide tétrachloroaurique est assurée par le tétrahydruoborate de sodium NaBH_4 dans le toluène en présence de bromure de tétraoctylammonium (TOAB), qui joue à la fois le rôle d'agent de transfert de phase et d'agent stabilisant. [11] Ces procédés ne seront pas développés davantage dans ce manuscrit.

La multiplicité des voies de synthèse des nanosphères d'or invite à se poser la question du (ou des mécanismes) permettant d'expliquer leur croissance et le contrôle de leur taille.

Mécanisme de germination-croissance *in situ*. Le mécanisme de la synthèse des nanosphères d'or par la voie *citrate* repose sur deux processus distincts, que sont la nucléation et la croissance des particules. La température du milieu et la concentration en réducteur permettent de moduler la cinétique de réduction et ainsi, conformément au modèle de LAMER [12,13], de contrôler la cinétique de nucléation. Des clusters se forment et s'agrègent pour former des germes. La nucléation cesse à ce stade et la concentration en nanoparticules n'évolue plus. La croissance des germes s'organise ensuite par diffusion et réduction de l'or au sein de la double couche de la particule, selon des cinétiques de réduction variables [FIGURE II.2]. [14, 15]

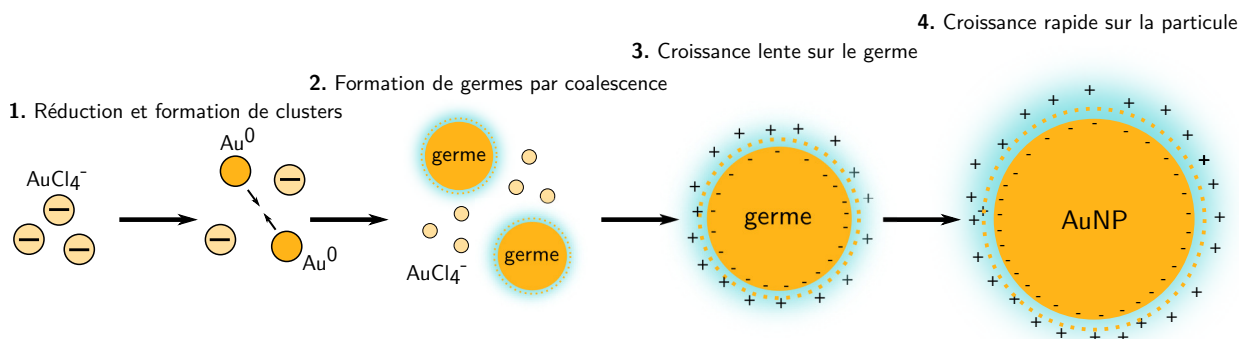


FIGURE II.2 – Mécanisme de croissance des nanosphères dans l'approche de TURCHEVICH proposé par POLTE. Quatre étapes sont mises en jeu au cours des processus de nucléation et de croissance. Figure adaptée de [15]

b. Synthèse par germination-croissances successives

Contrôler la taille et la géométrie des nanosphères fait aujourd'hui encore l'objet de nombreux efforts. [16] Des procédés dits de germination-croissances successives ont permis d'atteindre des nanoparticules atteignant 200 nm. Quel que soit l'agent réducteur ou stabilisant, la méthode s'appuie sur la synthèse préalable de nanoparticules de l'ordre de 15 nm, utilisées en tant que germes. L'ajout dans le milieu d'ions Au^{3+} (III) et de réducteur permet de les faire croître progressivement jusqu'à atteindre la taille désirée, tout en limitant des nucléations secondaires.

Des méthodes menant à des faibles concentrations en nanoparticules. La méthode à l'acide ascorbique et au bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB pour *cetyltrimethylammonium bromide* en anglais) proposée par LIZ-MARZAN *et coll.* permet d'accéder à des nanosphères stables de taille contrôlée. [17] Dans ce procédé, l'acide ascorbique joue le rôle de réducteur doux et le bromure de cetyltriméthylammonium intervient en tant qu'agent stabilisant, pour en réguler la taille [FIGURE II.3]. Les nanosphères résultantes restent néanmoins difficile à fonctionnaliser à l'issue de la synthèse. Au contraire, l'approche de PUNTES *et coll.* s'appuie sur la méthode de TURKEVICH via l'utilisation du citrate de sodium. [16] Les paramètres de synthèse sont choisis afin d'éliminer toute nucléation supplémentaire. Contrairement à l'approche de FRENS, le maintien d'une concentration seuil en citrate permet de tamponner la solution vis-à-vis de l'ajout d'acide tétrachloraurique (III) afin de maintenir les propriétés stabilisantes des ions citrate et dérivés oxydés. Il en découle des nanosphères de taille contrôlée, stabilisées, et plus aisément fonctionnalisables. Ces méthodes demeurent néanmoins peu adaptées à la synthèse de nanoparticules en suspensions concentrées puisque dans le cas de la méthode de PUNTES la concentration en or est limitée à $0,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ soit encore $1,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. [16]

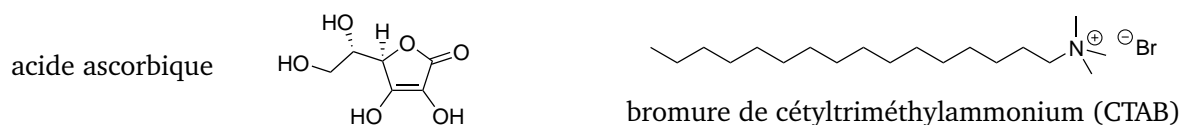


FIGURE II.3 – Structures de l'acide ascorbique et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Vers des suspensions colloïdales concentrées. Pour développer des électrodes modifiées avec une densité en nanoparticules élevée, il peut être intéressant de disposer initialement de suspensions colloïdales concentrées en nanoparticules d'or. Des procédés ont été conçus dans ce sens, notamment au sein du laboratoire. La méthode de synthèse permet d'aboutir à une grande diversité des géométries et de tailles de nanoparticules d'or à partir de germes de structure pentatwinnée. [18] Des nanosphères d'or de diamètre allant de 60 nm à 100 nm peuvent être aisément obtenues avec une polydispersité faible : le procédé fait notamment appel au résorcinol en tant que réducteur, au bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en tant qu'agent stabilisant et au nitrate d'argent en tant qu'agent orienteur [FIGURE II.4]. Un tel procédé permet ainsi d'atteindre des concentrations jusqu'à dix fois supérieures aux procédés usuels.

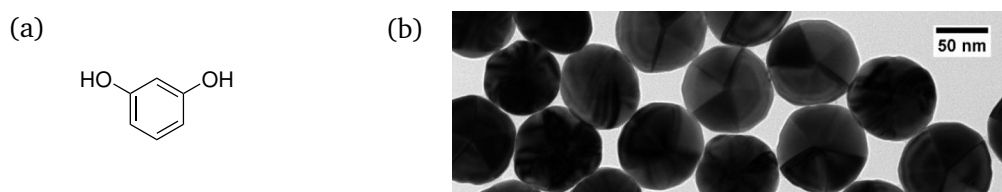


FIGURE II.4 – Procédé de synthèse de nanosphères d'or par germination-croissance en milieu concentré. (a) Structure du résorcinol, agent réducteur de la phase de croissance. (b) Images de microscopie électronique à transmission (TEM) des nanosphères pentatwinnées. Figure issue de [18].

2. Synthèse de nanoparticules d'or anisotropes

L'étude qui suit se focalisera sur la synthèse des nanobâtonnets et des nanobipyramides, qui ont fait l'objet de mises en œuvre expérimentales dans le présent manuscrit.

a. Éléments mécanistiques de la synthèse des nanobâtonnets et des nanobipyramides

Les premières synthèses de nanobâtonnets, en tant que nanoparticules anisotropes de référence, ont mis en évidence l'importance de la *croissance assistée par germination préalable* et du choix de l'agent stabilisant et des additifs. Quelle que soit la géométrie recherchée, une phase de synthèse de germes est nécessaire avant d'envisager une croissance des nanoparticules.

Contrôle de la cristallinité lors de la phase de germination. La structure des germes revêt un rôle clé dans le contrôle de l'anisotropie des nanoparticules. Au sein d'une population de germes d'or de l'ordre de 1 à 3 nm de diamètre, se trouvent des germes monocristallins ainsi que des germes polycristallins multimâclés – aussi appelés *multiply twinned seeds* en anglais – tels que représentés en FIGURE II.5. Les travaux de GUYOT-SIONNEST *et coll.* ont mis en évidence l'importance du type de germe sur la nature de la nanoparticule obtenue après croissance : des germes monocristallins mènent à des nanobâtonnets alors que des germes pentamâclés aboutissent à des nanobipyramides, dans les mêmes conditions de synthèse. La cristallinité du germe se retrouve d'ailleurs à l'échelle de l'objet après croissance. [19] Des méthodes de vieillissement ont été développées, pour assurer leur stabilité et obtenir sélectivement des germes pentamâclés à partir de germes monocristallins. Les sélectivités à l'issue de la croissance sont bien meilleures avec des germes mûris. [20, 21]



FIGURE II.5 – Structures des germes de nanoparticules d'or. Représentation et image de microscopie électronique en transmission - haute résolution. (a) Germe monocristallin (b) Germe pentamâclé. Échelle commune : 2 nm. Figures adaptées de [21, 22]

Contrôle de la phase de croissance. La dissymétrie des structures repose sur une croissance selon des plans cristallographiques privilégiés. Leur nature dépend à la fois des facettes exposées sur le germe initial, des agents stabilisants et des additifs, c'est-à-dire le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et les ions argent dans la plupart des cas.

Deux mécanismes principaux sont proposés dans la littérature concernant le rôle de l'agent stabilisant. La croissance anisotrope serait gouvernée soit par une interaction préférentielle du tensioactif via sa tête cationique sur une face cristalline donnée plutôt qu'une autre [23], soit par un transport micellaire de l'or réduit à l'état d'oxydation (I) au niveau des extrémités de la nanoparticule en cours de formation. [24] Les mécanismes sont détaillés plus finement en FIGURE II.6 (a) et (b).

La contribution des ions argent (I) serait *a priori* couplée à l'intervention du tensioactif. Dans le cas des bâtonnets monocristallins, la croissance est inhibée selon les plans $\{110\}$ et favorisée selon les plans $\{100\}$. Cette inhibition pourrait être due à la présence d'argent – sous forme de paire d'ions Ag – Br, de précipité AgBr ou d'argent métallique réduit par déposition sous potentiel d'adatoms – ou *Under Potential Deposition* (UPD)¹ – à la surface des faces $\{110\}$, cinétiquement favorisées par rapport aux faces $\{100\}$ [FIGURE II.6 (c)]. [25]

1. La déposition sous potentiel d'adatoms correspond à un dépôt métallique par réduction d'un ion métallique sur un autre métal à un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre. Ce comportement suppose une interaction forte privilégiée entre les deux métaux. Ce concept sera détaillé davantage en PARTIE 3. B. 2. b.

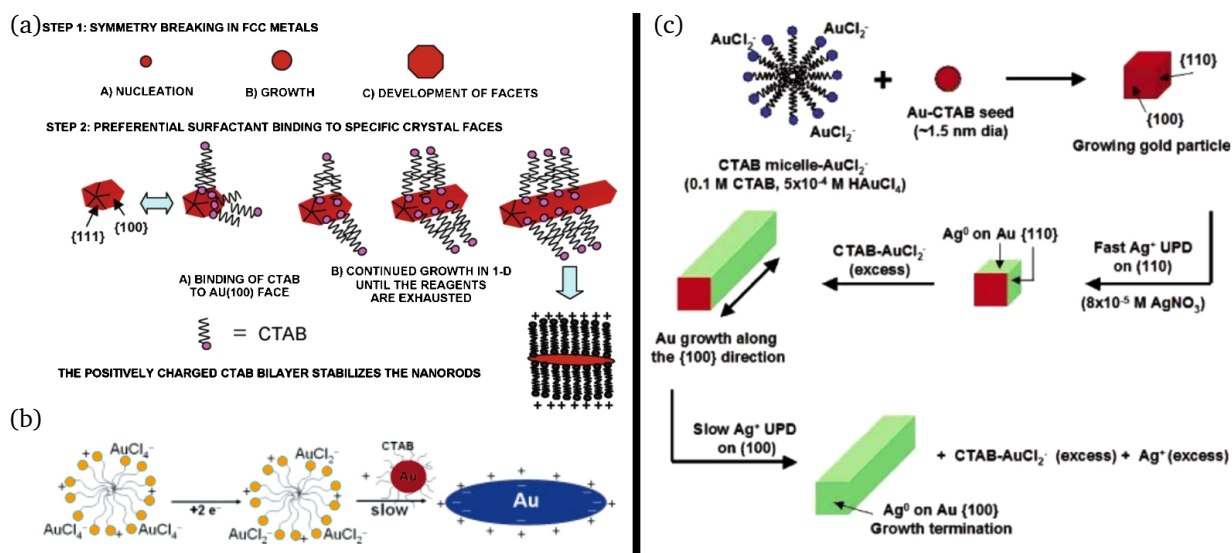


FIGURE II.6 – Propositions de mécanisme de croissance de nanobâtonnets. (a) Inhibition différentielle des faces cristallines. Le germe cristallin présente en surface des faces cristallines stabilisées différemment par l'espèce tensioactive (ou une couche d'ions halogénure initialement présente qui attire les tensioactifs cationiques). En conséquence, l'apport en or ionique et en réducteur se fait au niveau des sites les plus exposés justifiant une croissance asymétrique. [23] (b) Transport micellaire des ions or (I) aux extrémités de la particule. Les ions AuCl_4^- se substituent aux ions Br^- au sein des structures micellaires avant d'être réduits en ions AuCl_2^- , qui restent adsorbés à la surface de la micelle. Le transport des ions or (I) jusqu'à la particule est contrôlé par les interactions entre les micelles et les tensioactifs en surface de la particule, favorisant ainsi la déposition sur les extrémités des germes. [24]. (c) Contribution de l'argent. L'argent métallique ou ionique se dépose préférentiellement sur les faces $\{110\}$ autorisant une croissance selon l'axe $\langle 100 \rangle$. [25] Figures adaptées de [23–25]

Extension au cas des nanobipyramides. La croissance des nanobipyramides relève *a priori* de mécanismes analogues au cas des nanobâtonnets. Certaines spécificités sont néanmoins à prendre en compte. Les images de microscopie électronique des objets synthétisés selon la méthode de GUYOT-SIONNEST *et coll.* ont mis en évidence une structure polycristalline, mûlée autour de l'axe de croissance $\langle 110 \rangle$. [26] Des voies de synthèse avec du palladium en additif permettent d'atteindre des structures avec une terminaison pentagonale mieux définie, pouvant afficher des faces $\{111\}$ [FIGURE II.7 (a) et (b)]. [27] Du fait de l'affinement de la structure à mesure qu'on approche des pointes, les faces latérales, décrites par les indices moyens de MILLER $\{11\ell\}$, affichent des marches le long de l'axe de croissance, composées de plans $\{100\}$ et $\{111\}$ [FIGURE II.7 (c)]. [26, 28] De tels défauts instables thermodynamiquement peuvent être stabilisés en présence d'argent (I) : l'argent peut se déposer par *Under Potential Deposition* à mesure que la structure croît. [19] Des simulations numériques intégrant la contribution des ions argent comme de l'agent tensioactif ont notamment permis de valider la présence privilégiée du tensioactif à la surface des faces de la nanobipyramide de sorte à faciliter une croissance le long de l'axe $\langle 110 \rangle$ et la mise en place des faces de hauts indices de MILLER $\{11\ell\}$. [29]

Les exemples des synthèses proposées par LU *et coll.* [FIGURE II.7 (a) et (b)] et par GUYOT-SIONNEST *et coll.* [FIGURE II.7 (c)] illustrent la diversité des structures de nanobipyramides accessibles selon le protocole suivi. Les discussions proposées sur le rôle de l'argent et du tensioactif, encore en débat d'ailleurs, visent donc à proposer des éléments mécanistiques qui serviront de référence pour appréhender certains résultats du chapitre III.

b. Procédés de synthèse des nanobâtonnets et des nanobipyramides

Il existe quasiment autant de voies de synthèses de nanobâtonnets et de nanobipyramides que de laboratoires qui travaillent sur ces nano-objets. En proposer un panorama exhaustif est donc inenvisa-

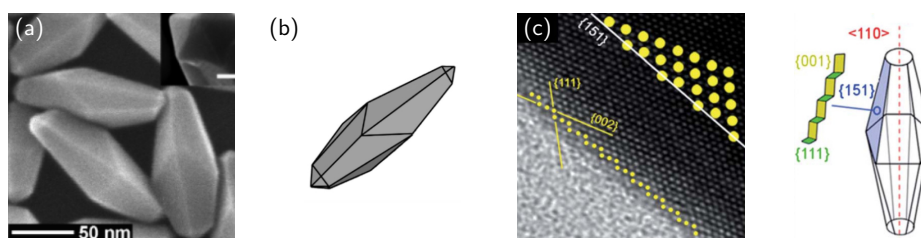


FIGURE II.7 – Aspects structuraux et mécanistiques de la synthèse des nanobipyramides d'or. (a) Image de microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB-HR) de nanobipyramides d'or. (b) Représentation schématique de la nanobipyramide associée. (c) Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR) sur un échantillon orienté pour identifier les plans de surface sous forme de marches successives. Figure adaptée de [26, 27]. Les voies de synthèse diffèrent entre les sous-figures (a,b) et (c).

geable, notamment dans le cas des nanobâtonnets. La plupart des méthodes de synthèse s'appuient sur les mêmes paramètres pour contrôler la géométrie de la nanoparticule synthétisée : nature de germes (mono- ou polycristallins), présence ou absence de nitrate d'argent, ... À titre d'exemple, le procédé de synthèse des nanobâtonnets le plus répandu fait appel à des germes monocristallins synthétisés en milieu CTAB avec du tétrahydroborate de sodium NaBH_4 . La croissance est ensuite menée avec de l'acide L-ascorbique en milieu CTAB en présence de nitrate d'argent. [30]

Dans le cas des nanobipyramides, les procédés de synthèse diffèrent davantage que ce soit pour la phase de germination ou de croissance. Lors de la croissance, différents réducteurs doux peuvent être utilisés, comme l'illustre le TABLEAU II.1. En revanche, l'utilisation du bromure de cetyltriméthylammonium et du nitrate d'argent reste indispensable. Comme la croissance des nanobipyramides se fait sur des germes pentamâclés, leur synthèse a donc également été optimisée. Les germes polycristallins étaient initialement synthétisés en milieu citrate de sodium avec du tétrahydroborate de sodium NaBH_4 . [19] Le passage à des germes mûris en milieu chlorure/bromure de cetyltriméthylammonium (CTAC/CTAB) [20, 31, 32] puis à des germes recrues [18], c'est-à-dire ayant subi une croissance après leur synthèse, a permis d'améliorer grandement la sélectivité de la synthèse et de tendre vers des rapports de forme plus importants [TABLEAU II.1].

Année	Référence	Réducteur	Agents	Ratio spectral
2005	Liu <i>et coll.</i> [19]	acide L-ascorbique	CTAB + AgNO_3	1,6
2012	Navarro <i>et coll.</i> [31]	hydroquinone	CTAB + AgNO_3	1,7
2015	Chateau <i>et coll.</i> [20]	8-hydroquinoline	CTAB + AgNO_3	7
2017	Sánchez-Iglesias <i>et coll.</i> [32]	acide L-ascorbique	CTAB + AgNO_3	7,3
2019	Chateau <i>et coll.</i> [18]	catéchol	CTAB + AgNO_3	-

TABLEAU II.1 – État des lieux des principaux procédés de synthèse de nanobipyramides d'or. Le réducteur et les agents orienteurs et stabilisants sont relatifs à la phase de croissance. Le ratio spectral maximum atteignable correspond au rapport de densité optique entre les résonances plasmoniques longitudinale et transversale. Le ratio spectral est un paramètre qui est le reflet du rapport de forme de l'objet. Tableau inspiré de [18].

B. Résultats expérimentaux

L'étude des propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or nécessite des échantillons contrôlés en taille et en géométrie et dont la reproductibilité de la synthèse est assurée. Les voies de synthèse des nanosphères d'une part et des nanobâtonnets et des nanobipyramides d'autre part ont donc été sélectionnées notamment sur ces critères. Par ailleurs, la nature du tensioactif utilisé lors de la phase de croissance a également été prise en compte. Il doit en effet être aisément éliminable : en effet la présence du tensioactif à la surface des nanoparticules pourrait constituer un frein majeur aux futures modifications de surface et aux échanges électroniques.

Les nanosphères d'or ont donc été synthétisées selon le procédé décrit par PUNTES *et coll.* en milieu citrate. [16] Les nanobâtonnets et les nanobipyramides, quant à eux, sont issus des procédés de germination-croissances développés au laboratoire, en variant notamment les agents réducteurs dans un milieu aqueux de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). [18, 20]

1. Synthèse et caractérisations des nanosphères d'or

a. Synthèse des nanosphères d'or.

Le protocole de PUNTES *et coll.* s'appuie sur un mécanisme de germination-croissance permettant l'inhibition de nucléations secondaires, via une maîtrise des paramètres de température, de pH et de concentration en germes.

Brièvement, les germes de nanosphères d'or – *a priori* monocristallins – sont synthétisés par la réduction de l'acide tétrachloroaurique, ajouté dans une solution de citrate de sodium à reflux. La suspension de nanosphères obtenues, de teinte rosâtre, est abaissée en température à 90 °C pour limiter tout phénomène de nucléation supplémentaire. Elle est ensuite utilisée en tant que suspension de germes pour les croissances successives, appelées générations et notées G_i , G_0 correspondant aux germes initiaux. Chaque génération nécessite trois étapes qui prennent la forme de trois additions successives de sel d'or afin de contrôler la cinétique de croissance dans des conditions de pH optimales. À l'issue des ajouts, un volume de la suspension (génération G_i) est prélevé et est compensé par l'ajout d'un volume équivalent de solution de citrate de sodium. Ce procédé permet ainsi de maintenir constante la concentration en citrate dans le milieu, tout en diminuant la concentration en nanosphères qui serviront de germes pour la croissance suivante. L'opération est répétée pour obtenir la génération G_{i+1} . Aucun traitement post-synthèse des nanosphères n'est nécessaire.

b. Caractérisations des nanosphères

Les nanosphères d'or synthétisées ont été caractérisées, par spectroscopie et par microscopie électronique. La teinte rouge rubis des suspensions est en accord avec la bande plasmonique localisée autour de $\lambda \approx 520 - 530$ nm avec une absorption caractéristique des transitions interbandes en-deçà de $\lambda \approx 450$ nm [FIGURE II.8 (a)]. Un décalage vers le rouge est observé lorsque la taille des nanoparticules augmente, conformément à l'accroissement de la contribution diffuse à l'extinction. Pour autant, le maintien d'une finesse relative de la bande plasmonique permet de s'assurer du contrôle de la polydispersité de chaque échantillon, comme en témoigne l'image de microscopie électronique à balayage obtenues pour des nanosphères G_5 [FIGURE II.8 (b)].

Une étude systématique des différentes générations a permis d'explicitier la position de la bande plasmonique ainsi que les dimensions des nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière et par mesures en microscopie électronique [TABLEAU II.2]. Une gamme de taille allant de 10 à 80 nm est donc accessible. Il convient de signaler que, si les diamètres hydrodynamiques sont fidèles aux résultats de la littérature, les mesures par voie microscopique aboutissent à des tailles bien supérieures, et ce alors que la méthode par diffusion est connue pour surestimer les tailles caractéristiques. Ces résultats peuvent être liés au vieillissement des suspensions : en effet, les mesures de microscopie ont été faites plusieurs semaines après la synthèse, contrairement aux mesures par diffusion. Un processus de dissolution-déposition de l'or a pu avoir lieu en faveur des grandes nanosphères et au détriment des plus petites. [33] La polydispersité de l'échantillon reste néanmoins raisonnable, même après plusieurs semaines, compte tenu de la taille des nanoparticules obtenues.

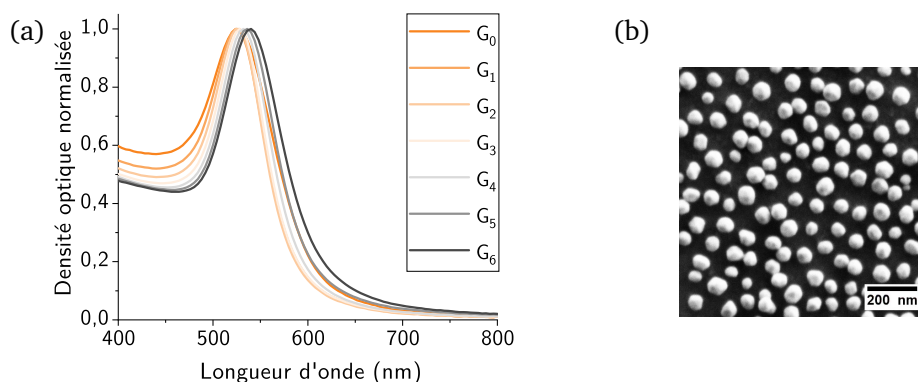


FIGURE II.8 – Caractérisations optiques et microscopiques de nanoparticules d'or synthétisées. (a) Spectres d'extinction normalisés des suspensions de nanoparticules d'or des générations G_0 à G_6 . (b) Image de microscopie électronique à balayage des nanoparticules de génération G_5 .

Génération	λ_{\max} (nm)	Diamètre hydrodynamique (nm)	Diamètre MEB-MET (nm)
G_0	524	$19,9 \pm 1,0$	–
G_1	525	$24,7 \pm 1,2$	–
G_2	526	$29,4 \pm 1,3$	$34,0 \pm 4,3$ (MET) [26 part.]
G_3	528	$31,5 \pm 1,7$	$43,8 \pm 4,8$ (MEB) [102 part.]
G_4	532	$37,6 \pm 1,0$	–
G_5	536	$41,5 \pm 3,2$	$64,0 \pm 7,2$ (MEB) [154 part.]
G_6	539	$46,5 \pm 0,3$	$72,1 \pm 9,2$ (MEB) [102 part.]

TABLEAU II.2 – Bilan des caractéristiques des nanoparticules d'or synthétisées pour les générations G_0 à G_6 . Les mesures spectroscopiques et de diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées immédiatement à l'issue de la synthèse, contrairement aux mesures en microscopie qui ont été menées plusieurs semaines en aval.

Cristallinité et état de surface de l'or. La caractérisation de la cristallinité et de l'état de surface de l'or reste primordiale dans la perspective d'études électrochimiques de tels objets. Des études fines ont été menées en microscopie électronique pour expliciter la nature des surfaces exposées pour les différents nano-objets considérés. Pour l'échantillon de nanoparticules analysé, deux populations se distinguent selon que la surface soit nanofacettée sur des domaines plus ou moins étendus [FIGURE II.9 (a) et (b)]. La structure monocristalline est validée par un réseau de franges étendu sur l'ensemble de l'objet, dont l'espacement est caractéristique de la distance interplanaire $d_{111} = 2,35 \text{ \AA}$ de l'or. L'analyse des figures de FOURIER, qui extraient les périodicités spatiales et leurs orientations relatives, traduisent bien une orientation unique du cristal : seul un faisceau de signaux relatif aux distances interplanaires propres à l'or est en effet observé [FIGURE II.9 (b)].

Bien que la microscopie électronique en transmission sonde l'échantillon dans la profondeur, une étude fine des distances interplanaires à l'échelle de l'objet permet également de mettre en évidence des axes cristallins ou des angles entre facettes [FIGURE II.9 (a)]. Les facettes hexagonales de la nanoparticule de gauche présentent en outre des angles relatifs entre elles de 135° , correspondant aux angles caractéristiques entre des surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$. De tels plans définissent donc potentiellement la surface des nanoparticules. Par ailleurs, l'étude des axes pour la nanoparticule de droite [FIGURE II.9 (b)] met en évidence un axe $\langle 110 \rangle$ orthogonal à une facette : on identifie ainsi à nouveau une surface $\{110\}$ et par la même occasion son équivalente opposée qui lui est parallèle.

Ces résultats peuvent être considérés comme représentatifs de l'ensemble de la suspension et permettent de conclure sur la nature des nanoparticules synthétisées par la méthode de PUNTES *et coll.*. Cette voie de synthèse favorise des nanoparticules nanostructurées, au moins partiellement facettées présentant une prédominance des surfaces cristallines de bas indices de MILLER, $\{100\}$ et $\{110\}$.

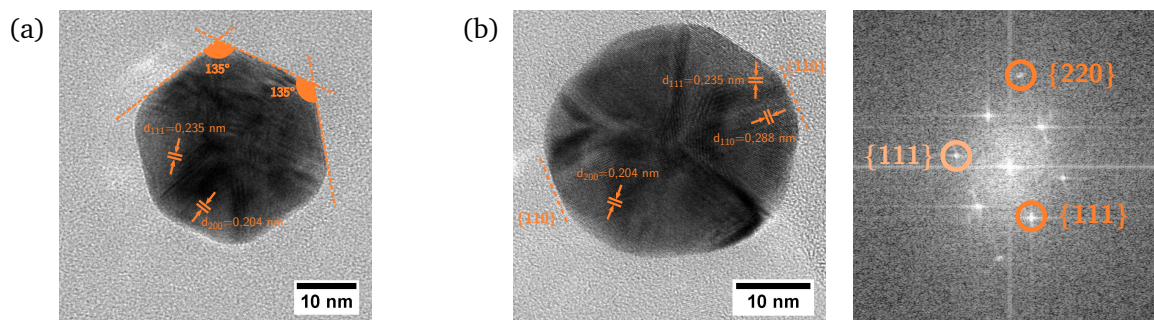


FIGURE II.9 – Analyse en microscopie électronique en transmission – haute résolution des nanosphères d'or de G_2 . (a) Nanoparticule représentative des structures sphéroïdales nanofacettées (b) Nanoparticule représentative des structures sphéroïdales partiellement nanofacettées et transformée de FOURIER spatiale.

2. Synthèse et caractérisations de nanoparticules anisotropes

On se focalisera principalement sur les nanobipyramides, pour ce qui concerne les nanoparticules anisotropes synthétisées.

a. Synthèse des nanobipyramides et des nanobâtonnets

Deux voies de synthèse, préalablement développées au laboratoire, ont été suivies pour produire des nanobipyramides : l'approche diluée et l'approche concentrée respectivement à la 8-hydroxyquinoléine et au catéchol. Toutes deux reposent sur un procédé de germination-croissance, qui diffère tant au niveau de la synthèse des germes que de la phase de croissance.

Synthèse des nanobipyramides en milieu dilué. [20] Brièvement, les germes pentamâclés sont synthétisés à 20 °C à partir d'acide tétrachloroaurique (III) dans une solution aqueuse de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) en présence d'acide nitrique. La réduction est menée par ajout rapide sous vive agitation d'une solution fraîchement préparée de tétrahydroborate de sodium et d'hydroxyde de sodium. Après l'ajout d'acide citrique, les germes sont vieillissés à 80 – 85 °C pendant une heure. Après refroidissement, la suspension de germes mûris est alors prête à être utilisée.

La croissance des nanobipyramides est menée dans une solution contenant de l'acide tétrachloroaurique (III) et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Une solution aqueuse de nitrate d'argent puis une solution éthanolique de 8-hydroxyquinoléine sont ajoutées au milieu réactionnel [FIGURE II.10 (a)]. Un volume de germes V variable, dépendant des dimensions ciblées pour les nanobipyramides, est introduit dans le milieu avant de le placer à l'étude à 40 – 45 °C pendant 45 minutes. Les nanobipyramides obtenues sont purifiées par centrifugation, pour éliminer le réducteur en excès et sa forme oxydée, les nanosphères éventuellement formées et toute autre impureté. Les nanobipyramides sont alors redispersées et conservées dans une solution aqueuse de CTAB. La concentration finale en or dans le volume de synthèse est alors de l'ordre de $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

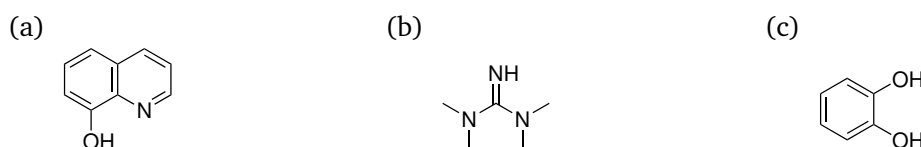


FIGURE II.10 – Structures de la 8-hydroxyquinoléine (a), de la tétraméthylguanidine (b) et du catéchol (c).

Synthèse des nanobipyramides et des nanobâtonnets en milieu concentré. [18] Le procédé en question met en jeu une approche divergente qui permet d'atteindre des géométries variables à partir de germes recrues communs.

Synthèse des germes recrues. La synthèse des germes recrues est effectuée à 20 °C en ballon dans une solution aqueuse de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) sous agitation en présence d'acide tétrachloroaurique (III) et d'acide citrique. La réduction du sel d'or est assurée par addition d'une solution de tétrahydruroborate de sodium et d'hydroxyde de sodium sous vive agitation. De l'acide citrique est ensuite ajouté au milieu avant de le porter à 85 °C pendant deux heures. Les germes subissent ensuite une recroissance selon un procédé analogue à la procédure en milieu dilué : une solution de croissance est préparée à partir d'acide tétrachloroaurique (III), de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), de nitrate d'argent, d'hydroxyde de sodium et d'une solution éthanolique de 8-hydroxyquinoléine. La solution est ajoutée dans la suspension de germes sous agitation pendant environ 45 minutes. La suspension de germes recrues est alors purifiée et concentrée par centrifugation dans une solution de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB).

Synthèse de nanobipyramides. La synthèse des nanobipyramides nécessite la mise en contact d'une suspension de germes recrues et d'une solution de croissance. La suspension de germes recrues est complétée par du nitrate d'argent dans une solution aqueuse de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). La solution de croissance, quant à elle, part de l'acide tétrachloroaurique (III) dans une solution de bromure de cétylammonium (CTAB), au sein de laquelle sont ajoutés successivement de la tétraméthylguanine pour tamponner le milieu, du nitrate d'argent et du catéchol en solution dans l'eau et l'éthanol, utilisé en tant que réducteur [FIGURE II.10 (b) & (c)]. La solution de croissance est alors introduite au goutte-à-goutte dans la suspension de germes, contrairement à l'approche diluée, sous agitation et maintenue à 55 – 60 °C pendant un quart d'heure. La suspension de nanobipyramides est alors purifiée par centrifugation, après un ajout d'éthanol pour réduire la viscosité du milieu, et redispersée dans une solution aqueuse de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), pour atteindre des concentrations en or de l'ordre de 15 mmol · L⁻¹.

Synthèse de nanobâtonnets. La synthèse des nanobâtonnets est analogue à la synthèse des nanobipyramides, mis à part l'introduction d'un co-tensioactif – le chlorure de benzyl diméthylhexadécylammonium (BDAC) – et l'absence de nitrate d'argent, en dehors de celui apporté par les germes.

b. Caractérisations des nanobipyramides et des nanobâtonnets

La démarche systématique de caractérisations menée sur les nanosphères d'or a été étendue aux nanobipyramides et aux nanobâtonnets.

Caractérisations optiques. Des exemples de spectres d'extinction des suspensions de nanobipyramides préparées via la méthode diluée sont proposés en FIGURE II.11. En plus de retrouver les deux composantes longitudinale aux hautes longueurs d'onde et transversale pour les plus basses longueurs d'onde, les spectres en question illustrent la grande versatilité de la synthèse par germination-croissance.

Les nanobipyramides cibles devaient présenter une résonance longitudinale autour de 780 nm en solution aqueuse, notamment pour s'adapter aux sources d'irradiation disponibles en vue de l'étude photoélectrocatalytique de ces objets. La méthode concentrée a été retenue pour produire des nanoparticules, moyennant quelques adaptations préalables : les nanobipyramides ont été synthétisées en grandes quantités avec une résonance longitudinale autour de 800 nm pour anticiper le vieillissement des objets dont le rognage des pointes se traduit par un décalage vers le bleu du plasmon. Un spectre d'extinction de nanobipyramides issues de l'approche en milieu concentré [FIGURE II.12 (a)] met en évidence la finesse de signal plasmonique, dont la largeur à mi-hauteur reste en tout point

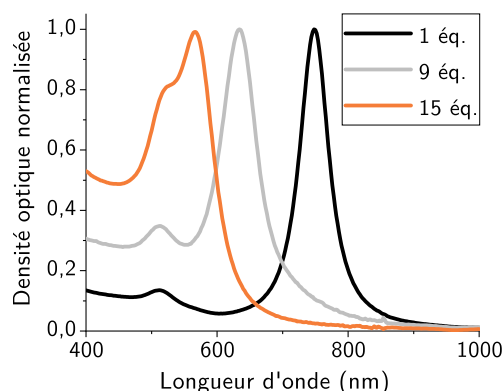


FIGURE II.11 – Versatilité des spectres d’extinction des suspensions des nanobipyramides par la méthode diluée. Chaque suspension de nanobipyramides est issue d’une même solution de croissance au sein de laquelle ont été introduits des volumes V variables de suspension de germes exprimés en équivalent de l’expérience de référence dont la résonance longitudinale est autour de 760 nm.

comparable à l’approche en milieu dilué. Ce résultat est à mettre en perspective avec une polydispersité fine et maîtrisée. Les images de microscopie électronique en transmission [FIGURE II.12 (b)] ainsi que l’analyse statistique résultante [FIGURE - ANNEXE II.39] en témoignent : les nanobipyramides étudiées ont donc une longueur moyenne de $L_{\text{AuNBP}} = (88,8 \pm 5,7)$ nm et une largeur moyenne de $\ell_{\text{AuNBP}} = (28,3 \pm 1,3)$ nm, soit un rapport de forme moyen de $R_f = 3,1$.

Une étude analogue menée sur les nanobâtonnets a permis d’extraire certaines caractéristiques physico-chimiques [FIGURE II.13] : deux bandes plasmoniques, respectivement à $\lambda_{\text{long}} = 640$ nm et à $\lambda_{\text{trans}} = 518$ nm, pour des objets de longueur et de diamètre moyens respectivement de $L_{\text{AuNB}} = (48,6 \pm 5,2)$ nm et de $D_{\text{AuNB}} = (23,1 \pm 1,6)$ nm, soit un rapport de forme de $R_f = 2,1$ [FIGURE - ANNEXE II.40].

Caractérisations de la cristallinité et de l’état de surface. À nouveau, la cristallinité des nano-objets a été éprouvée à différentes échelles. Une étude par diffraction des rayons X sur poudre d’un film de nanobipyramides a permis de valider la structure cubique à faces centrées de l’agencement atomique au sein de la nanoparticule [FIGURE II.14] Les amplitudes et les largeurs à mi-hauteur des signaux relatifs aux différents plans cristallins actifs en diffraction diffèrent d’un objet isotrope. Ce résultat révèle donc l’anisotropie marquée des nanobipyramides. [20] Par ailleurs, certains signaux sont dédoublés, ce qui pourrait être attribué à la polycristallinité des nanoparticules, qui induit des contraintes au niveau des

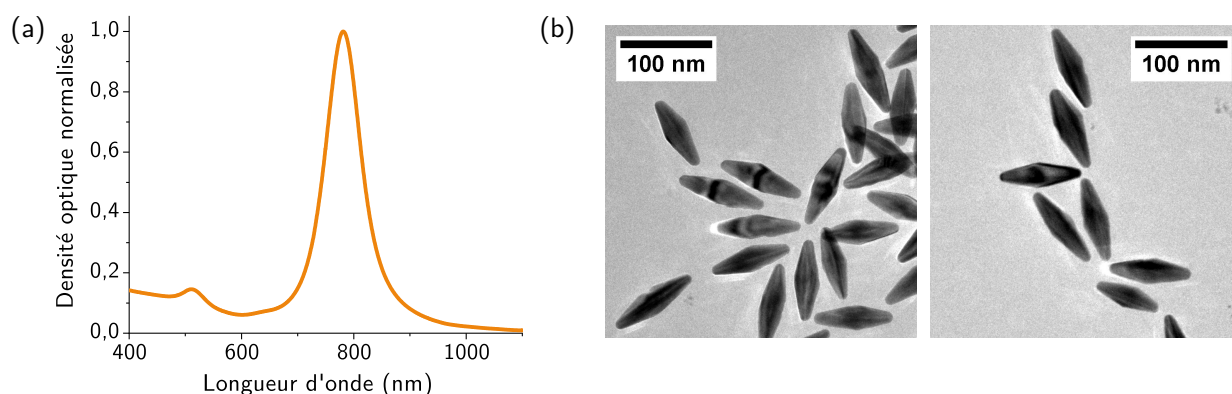


FIGURE II.12 – Caractérisation des nanobipyramides synthétisées en milieu concentré. (a) Spectre d’extinction normalisé de la suspension de nanobipyramides d’or dans une solution aqueuse de CTAB à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. (b) Image de microscopie électronique en transmission des échantillons de nanobipyramides d’or.

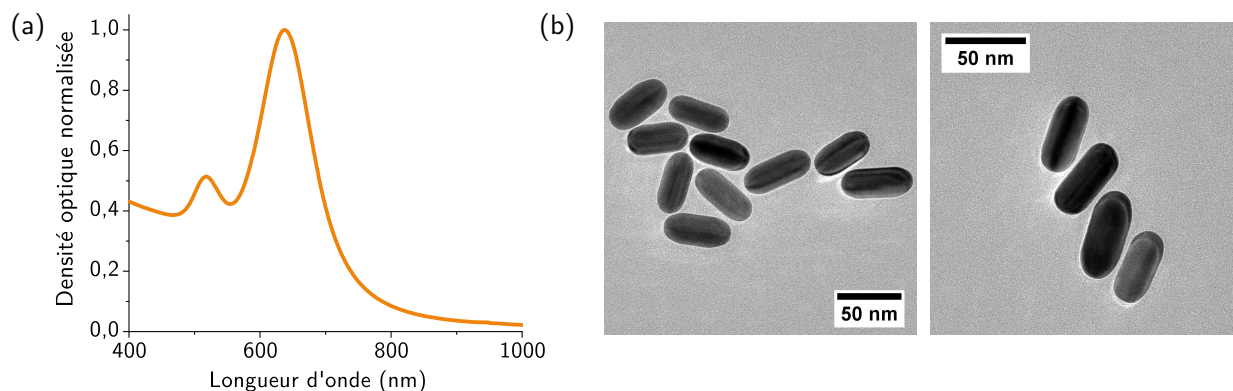


FIGURE II.13 – Caractérisation des nanobâtonnets synthétisés en milieu CTAB et BDAC en présence de catéchol. (a) Spectre d'extinction normalisée des nanobâtonnets en solution aqueuse de CTAB à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. (b) Images de microscopie électronique en transmission des nanobâtonnets illustrant une faible polydispersité.

jointes de grains de la structure. La présence d'argent métallique cristallisé au sein de la structure pourrait également être à l'origine de ces signaux, puisque l'argent cristallise dans une structure analogue à l'or avec un paramètre de maille très proche. [27]

Une étude complète a été menée en parallèle en utilisant la microscopie électronique en transmission – haute résolution (MET-HR) et la microscopie électronique en transmission à balayage (METB) auprès de Gilles PATRIARCHE du Centre pour les Nanosciences et les Nanotechnologies (C2N) de l'Université Paris-Saclay. Les analyses des images de microscopie électronique en transmission ont mis en évidence que l'axe longitudinal est de nature $\langle 110 \rangle$ [FIGURE II.15 (a)], validant les hypothèses concernant l'axe de croissance des nanobipyramides par cette voie de synthèse. L'étude par diffraction des électrons à l'échelle d'une zone de la nanoparticule confirme également le caractère polycristallin de la structure du fait de la démultiplication des signaux associés aux mêmes indices de MILLER [FIGURE II.15 (b)]. Les autres signaux non attribués correspondent à de la diffusion structurée diffuse, aussi appelée *Structured Diffuse Scattering*. [28] Des résultats analogues ont été obtenus pour les nanobâtonnets, ce qui suggère que la structure du germe, point commun aux deux synthèses, est à l'origine de la croissance selon l'axe $\langle 110 \rangle$.

Comme pour les nanosphères d'or, nous avons cherché à caractériser l'état de la surface des nanobipyramides et des nanobâtonnets, c'est-à-dire à identifier sa structuration et, le cas échéant, la nature cristalline des facettes qui la définissent. Une première méthode pour y parvenir s'appuie sur la des-

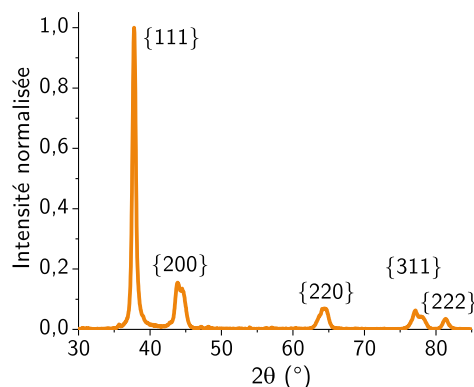


FIGURE II.14 – Diffractogramme d'un film de nanobipyramides d'or. Mesure effectuée entre $2\theta = 30^\circ$ et 85° . L'échantillon a été déposé sur un support polymérique avant d'être séché et rincé abondamment à l'éthanol pour éliminer le CTAB cristallisé.

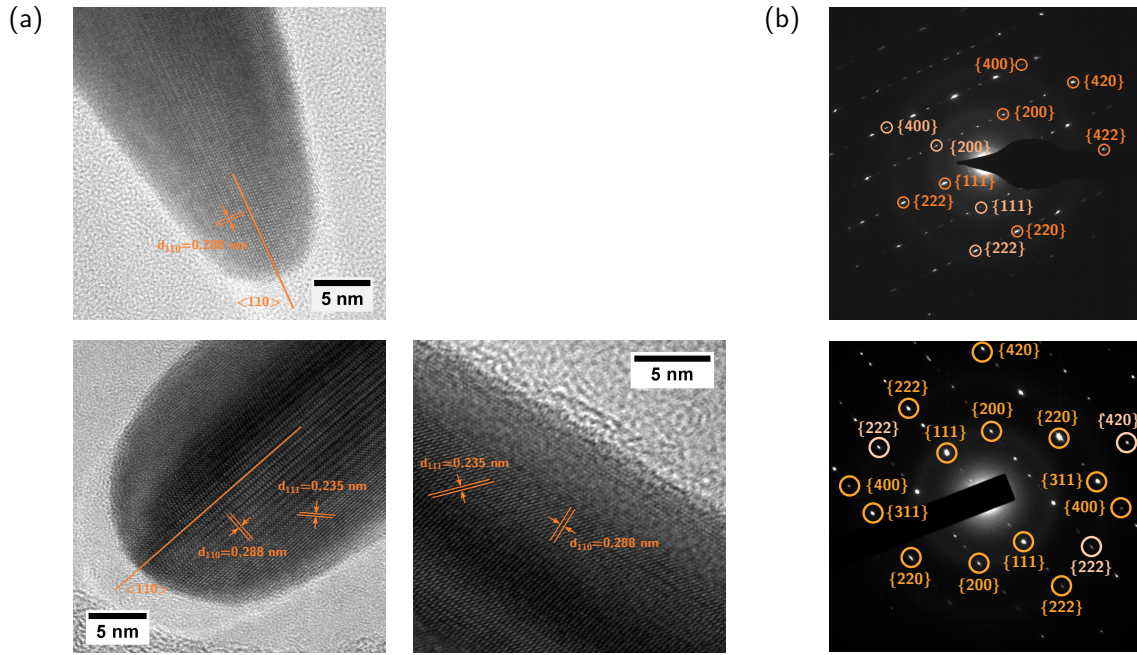


FIGURE II.15 – Caractérisation des nanobipyramides (haut) et des nanobâtonnets (bas) en microscopie électronique à transmission haute résolution. (a) Images de microscopie avec identification de l'axe de croissance de la structure $\langle 110 \rangle$ par mesure des distances interplanaires. (b) Analyse par diffraction d'électrons sur une zone d'une nanoparticule d'or.

cription géométrique des nanobipyramides, en tant qu'objets pentagonal polycristallins. La mesure de l'angle apparent θ de la pointe de la nanobipyramide est liée à l'inclinaison α' de la facette par rapport à l'axe de croissance $\langle 110 \rangle$ selon

$$\theta = 2 \arctan \left(\tan(\alpha') \frac{\cos(18^\circ)}{\cos(36^\circ)} \right) \Leftrightarrow \alpha' = \arctan \left(\tan \left(\frac{\theta}{2} \right) \frac{\cos(36^\circ)}{\cos(18^\circ)} \right) \quad (\text{II.2})$$

L'accès à l'inclinaison α' permet ensuite d'accéder la nature de la face cristalline, supposée de la forme $\{11\ell\}$, à partir d'une simulation cristallographique [FIGURE II.16] [FIGURE - ANNEXE II.41 & TABLEAU - ANNEXE II.6]. [28,29] Dans le cas des nanobipyramides synthétisées, l'angle apparent moyen θ mesuré est de l'ordre de 27° ce qui correspondrait à des facettes d'indices de MILLER moyen $\{117\}$. Rappelons néanmoins qu'une telle surface ne peut exister en l'état et qu'elle est *a priori* composée de facettes intermédiaires $\{100\}$ et $\{111\}$ agencées en escalier [FIGURE II.7 (c)].

Des images de microscopie électronique en transmission en balayage, en champ clair et en champ sombre – aussi appelée HAADF pour *High-Angle Annular Dark-Field imaging* – ont été acquises pour observer les différentes faces de la nanobipyramide à l'échelle des atomes de surface. Cette méthode consiste à faire varier l'orientation de la nanoparticule autour de l'axe de croissance, jusqu'à pouvoir observer une face en mode rasant. Or, expérimentalement l'angle n'a que peu d'influence sur les obser-

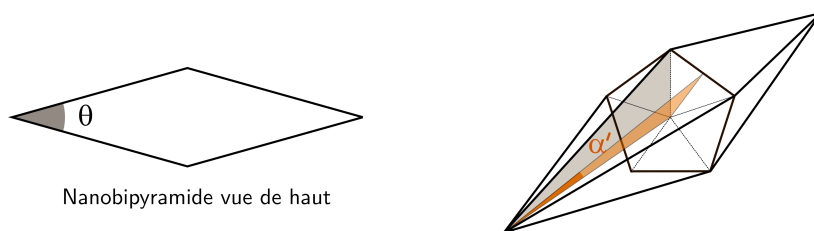


FIGURE II.16 – Détermination de la nature de la facette $\{11\ell\}$ via l'inclinaison α' de la facette par rapport à l'axe de croissance $\langle 110 \rangle$ par mesure de l'angle θ de la pointe.

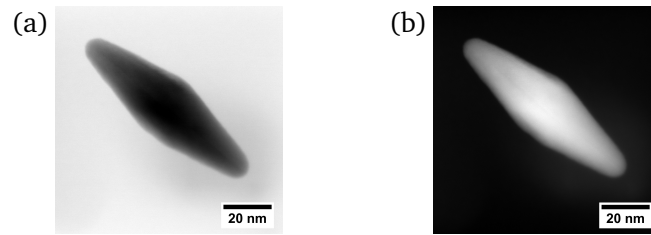


FIGURE II.17 – Caractérisations des nanobipyramides en microscopie électronique en transmission à balayage (METB) en mode champ clair (BF) (a) et en mode champ sombre (HAADF) (b).

vations : il est donc difficile d'observer une face bien définie via cette technique [FIGURE II.17]. Ces résultats préliminaires suggèrent néanmoins que la nanobipyramide en question présente une structure *a priori* intermédiaire entre une bipyramide pentagonale et un bicône. Si les faces sont bien présentes, elles seraient donc mal définies, puisque composées de facettes cristallines peu étendues spatialement. Ce constat peut s'expliquer par la voie de synthèse en milieu concentré de ces nano-objets, qui peut fortement influencer la cristallinité et l'état de la surface d'or. Les nano-objets qui en seraient issus présenteraient une structure moins bien définie que les nanobipyramides qui sont synthétisées en milieu dilué. [31] Même si les caractérisations n'ont pas été poussées aussi loin dans le cas des nanobâtonnets, on peut donc supposer qu'ils présentent une structure comprise entre un cylindre à bout sphérique et une structure pentagonale.

Contrairement aux nanosphères dont la croissance ne fait appel qu'à un sel d'or, la synthèse de nanobipyramides nécessite un sel d'argent pour l'orienter. L'intégration et la localisation de l'argent au sein de matériau final restent néanmoins peu décrites, en particulier pour la voie de synthèse proposée. L'argent est-il intégré sous forme d'alliage ou au contraire sous forme de cristallites indépendants ? L'argent est-il réparti uniformément en volume à l'échelle de l'objet ou est-il localisé davantage en surface ? Obtenir des réponses à ces questions permet ainsi de mieux appréhender les processus dynamiques de croissance des objets, tout comme d'en comprendre la chimie et l'électrochimie de surface.

Composition en or et en argent. La composition relative en or et en argent a été mesurée par différentes méthodes : des mesures en volume par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et d'autres en surface par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) [TABLEAU II.3]. Les méthodes d'analyse en volume s'accordent toutes autour d'une composition molaire $Au/Ag = 98/2$, c'est-à-dire légèrement inférieure à la proportion introduite dans le milieu de synthèse. Pour ce qui est de la répartition de l'argent, l'analyse spatiale en dispersion d'énergie démontre une distribution homogène de l'argent au

Échantillon	Méthode	x_{Au}	x_{Ag}
milieu de synthèse	-	0,957	0,044
particules isolées (1)	ICP-MS	0,978	0,022
particules isolées (2)	ICP-MS	0,982	0,018
surnageant (1)	ICP-MS	0,844	0,156
particules isolées	EDX	0,97	0,03
surface	XPS	0,87	0,13

TABLEAU II.3 – Composition molaire en or x_{Au} et en argent x_{Ag} de nanobipyramides de dimensions $L \approx 85$ nm - $\ell \approx 25$ nm dans des conditions différentes. Les conditions propres au milieu de synthèse prennent en compte les quantités d'or et d'argent introduites pour la synthèse des germes ainsi que pour la croissance. Les mesures par ICP-MS sur les particules isolées (1) et le surnageant (1) sont issues de [18], contrairement à la mesure (2) effectuée dans le cadre du projet. La mesure par XPS sonde une profondeur de matière de l'ordre de 5 nm environ.

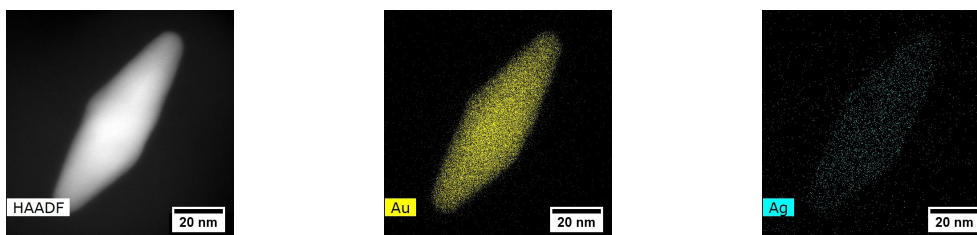


FIGURE II.18 – Analyse de la localisation des éléments Au et Ag au sein d'une nanobipyramide par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sous microscope électronique en transmission. Les bandes L de l'or et l'argent ont été suivies au cours de la mesure.

sein de la nanoparticule, probablement sous forme d'un alliage [FIGURE II.18]. En revanche, les résultats de l'analyse de surface par XPS permettent d'affirmer que l'argent est davantage localisé dans les couches externes de la nanoparticule [TABLEAU II.3]. Ce résultat n'est d'ailleurs pas incompatible avec l'analyse en dispersion d'énergie : les proportions d'argent mises en jeu sont si faibles qu'il est difficile de différencier par cartographie une répartition homogène d'une répartition de surface.

Ces résultats offrent ainsi de nouveaux éléments clés pour comprendre la phase de croissance des nano-objets. L'argent semble avoir un comportement dynamique en ne s'insérant pas dans le matériau à chaque couche supplémentaire d'or déposée. Il serait donc susceptible de se réorganiser en permanence en surface pour maintenir l'orientation de croissance.

PARTIE 2. Conception et caractérisations d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or

Étudier conjointement les propriétés électrochimiques et optiques des nanoparticules d'or présente un défi particulier : en effet, il nécessite le développement d'électrodes modifiées permettant à la fois de contrôler le potentiel des nanoparticules tout en analysant leur spectre. Seuls quelques matériaux, dont l'oxyde d'indium et d'étain – *Indium-Tin Oxide* (ITO) en anglais – présentent la spécificité d'être à la fois conducteur et transparent dans le domaine visible, ce qui en fait un matériau d'électrode de choix. Une approche par greffage moléculaire à la surface du matériau a donc été retenue, d'autant plus qu'elle permet d'assurer la stabilité des nano-objets, notamment vis-à-vis de leur dégradation ou de leur agrégation en surface.

Le développement d'électrodes modifiées présuppose donc une activation préalable de l'état de surface des nanoparticules d'or pour assurer une réactivité suffisante vis-à-vis du greffage à la surface du substrat. Un travail sur la fonctionnalisation du substrat d'oxyde d'indium et d'étain par des groupements silane doit également être mené. Une étape d'optimisation s'est donc avérée nécessaire pour obtenir un taux de couverture et une réponse optique compatibles avec les mesures envisagées.

A. Activation de l'état de surface des nanoparticules d'or

Indispensable à la synthèse des nanoparticules d'or, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) présente des inconvénients notables dans de nombreuses applications des nano-objets : sa toxicité en fait un frein majeur à son utilisation pour des applications biologiques par exemple. De même, contrairement aux ions citrate, l'interaction forte entre la tête ammonium et la surface rend la nanoparticule particulièrement peu accessible et peu réactive, ce qui peut être problématique pour le greffage sur le substrat. Enfin, les caractérisations électrochimiques de nanoparticules présentant du CTAB à leur surface peuvent être affectées puisque l'ion bromure peut favoriser la dissolution de l'or en abaissant son potentiel via la formation de l'ion bromoaurate $[\text{AuBr}_4]^-$. [34] De fait, un changement de tensioactif du CTAB vers des agents stabilisants offrant une réactivité de surface accrue s'est révélée nécessaire.

1. Différents modes d'activation de l'état de surface

Deux approches ont été testées pour activer la surface des nanoparticules d'or en modifiant l'agent stabilisant. Une première approche fait appel au polysorbate 80 (TWEEN 80®), une espèce neutre qui stabilise stériquement la nanoparticule, tandis que la seconde via les ions citrate repose sur des critères électrostatiques. [35,36]

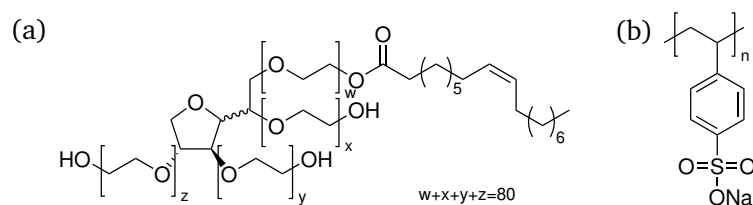


FIGURE II.19 – Structures du polysorbate 80 (a) et du polystyrène sulfonate de sodium (b). $n \approx 340$ unités de répétition en moyenne pour le polystyrène sulfonate.

La méthodologie d'activation par le polysorbate 80 [FIGURE II.19 (a)] avait déjà été éprouvée au laboratoire pour le développement de substrats de faible densité en nanoparticules chimisorbées et mène à des suspensions dont la stabilité est presque aussi grande que des nanoparticules en milieu CTAB. [35]

Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) a également été échangé par les ions citrate, via un passage par du polystyrène sulfonate de sodium (PSS) [FIGURE II.19 (b)]. Cette procédure a été adaptée aux nanoparticules concentrées en s'appuyant sur une méthodologie décrite dans la littérature. [36] Le recours au polystyrènesulfonate de sodium (PSS) permet ainsi la transition d'un agent stabilisant chargé positivement vers un agent chargé négativement sans risque d'agrégation des nanoparticules : en effet, l'interaction électrostatique entre l'ion ammonium et la fonction sulfonate en plus des interactions entre chaînes carbonées permet d'éliminer progressivement le CTAB à la surface de l'or par centrifugations successives. En parallèle, le polystyrènesulfonate de sodium sert de stabilisant par la conjugaison d'effets stériques et électrostatiques. L'ajout de citrate de sodium permet alors d'atteindre une stabilisation électrostatique par substitution du polystyrène sulfonate.

2. Caractérisations de l'activation surfacique des nanoparticules d'or

L'activation de la surface par changement de tensioactif a été validée expérimentalement par mesure de potentiel ζ et par spectroscopie UV-visible.

Caractérisation de la stabilité relative par mesure du potentiel ζ . Les valeurs de potentiel ζ pour les différentes nanoparticules d'or en fonction de l'agent stabilisant sont rassemblées dans le TABLEAU II.4. L'inversion du signe du potentiel ζ lorsque l'on passe du CTAB aux ions citrate traduit bien l'efficacité du procédé d'activation. L'absence de détection de l'élément brome par XPS sur un échantillon de nanobipyramides citratées constitue par ailleurs un argument supplémentaire en ce sens [TABLEAU - ANNEXE II.7].

Échantillons	Nanosphères	Nanobipyramides		Nanobâtonnets	
	citrate	CTAB	citrate	CTAB	citrate
ζ (mV)	$(-41,0 \pm 0,4)$	$(43,8 \pm 2,5)$	$(-40,5 \pm 2,4)$	$(48,7 \pm 2,8)$	$(-41,0 \pm 5,9)$

TABLEAU II.4 – Mesure du potentiel ζ pour différentes nanoparticules d'or en fonction de l'agent stabilisant, CTAB ou citrate de sodium. Les mesures ont été effectuées à 25 °C à trois reprises avec 50 points par expérience. Résultats fournis avec un intervalle de confiance à 95 %.

Signature spectroscopique du changement de tensioactif. Les spectres d'extinction des nanoparticules ont été acquis pour des suspensions avec différents agents stabilisants [FIGURE II.20]. Le décalage

vers le bleu peut atteindre jusqu'à $\Delta\lambda \approx 30$ nm pour des nanobipyramides dans certains cas, notamment du fait de la dégradation de la pointe lors de l'échange de tensioactif. Les images de microscopie électronique en transmission témoignent également de cette modification [FIGURE - ANNEXE II.42]. Dans le cas des nanobâtonnets, le changement de tensioactif n'induit qu'une légère modification de la position de la résonance plasmonique longitudinale. Aussi, si une position du plasmon est ciblée pour des applications, il convient donc d'anticiper lors de la synthèse l'abaissement en longueur d'onde susceptible d'intervenir au cours du vieillissement et du changement d'agent stabilisant.

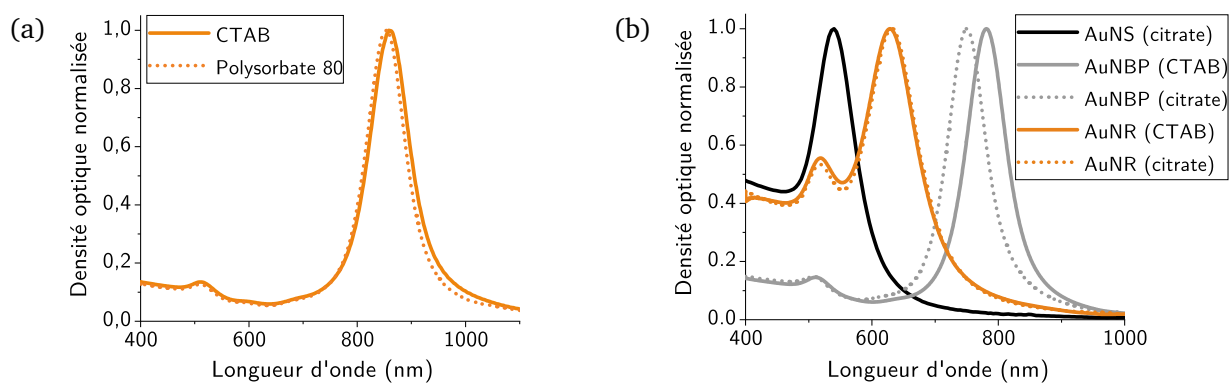


FIGURE II.20 – Spectres d'extinction normalisés des suspensions des nanoparticules d'or en fonction de l'agent stabilisant et de la méthode d'échange de tensioactif. Méthodes avec le polysorbate 80 (a) et avec le polystyrènesulfonate de sodium et le citrate de sodium (b).

B. Développement des électrodes modifiées

Le développement d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or sur substrat transparent d'ITO a été réalisé par fonctionnalisation préalable de la surface par silanisation. L'utilisation de silanes fonctionnels en tant qu'agents de couplage des nanoparticules s'avère être une méthode pertinente pour maintenir l'intégrité des nanoparticules.

1. Fonctionnalisation moléculaire du matériau d'électrode

Développé initialement pour des substrats en verre optique, le procédé de chimisorption des nanoparticules d'or par silanisation a été adapté pour développer des électrodes modifiées sur substrat d'oxyde d'indium et d'étain. [35, 37, 38]

Procédé de silanisation. Un aperçu du procédé de silanisation mis en place dans le cadre du projet est présenté en FIGURE II.21. Succinctement, la surface du substrat est activée chimiquement par action d'une solution potassique pour exhalter la réactivité des groupements hydroxyle, peu nombreux à la surface de l'ITO par rapport à la silice. Le substrat activé est alors fonctionnalisé en présence d'une solution méthanolique équimolaire en dérivés silylés fonctionnels, présentant pour l'un une fonction thiol, le 3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propanethiol, et pour l'autre une fonction éthylènediamine, le *N*-[3-(diméthoxyméthylsilyl)propyl]-1,2-éthanediamine. [38, 39] Pour limiter l'oxydation du groupement thiol, le substrat fonctionnalisé est rapidement mis en présence de la suspension de nanoparticules d'or activées afin d'obtenir les électrodes modifiées.

En dehors de greffage effectif des nanoparticules d'or sur le substrat, la fonctionnalisation de la surface d'ITO a été validée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Le spectre large XPS permet ainsi de mettre en évidence, en plus de l'indium In et de l'étain Sn, la présence des éléments silicium Si, soufre S et azote N, caractéristiques des silanes fonctionnels greffés à la surface

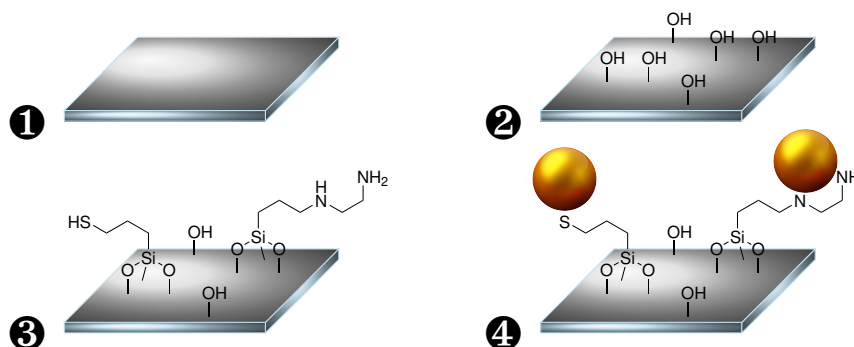


FIGURE II.21 – Procédé de fonctionnalisation de substrat en verre et en verre recouvert d'oxyde d'indium-étain. ❶ Élimination des composés organiques à la surface du substrat par lavages successifs. ❷ Activation de la surface à l'aide d'un traitement en milieu potassique en présence d'agents tensioactif. ❸ Greffage des silanes à la surface du substrat. ❹ Greffage des nanoparticules. Les échelles ne sont pas respectées.

du substrat [FIGURE II.22 (a)]. Une lecture fine des spectres résolus offre des précisions sur l'état d'oxydation des différents éléments chimiques, notamment pour le silicium Si, l'azote N et le soufre S. Pour le silicium Si, le signal 2p autour de $E_{\ell} \approx 102,5$ eV est caractéristique d'un atome de silicium dans un environnement organique. Dans le cas de l'azote, une énergie de liaison E_{ℓ} de l'ordre de 400 eV pour le signal 1s est représentative d'un atome d'azote réduit présentant des liaisons N – H, ce qui traduit bien la stabilité du groupement éthylènediamine. En revanche, le signal relativement faible du soufre pourrait traduire un taux de couverture limité en ce qui concerne le silane thiolé. Qui plus est, le signal 2p de l'élément soufre se décompose en deux pics autour de $E_{\ell} \approx 170$ eV et de $E_{\ell} = 164$ eV, respectivement attribuables à un atome de soufre oxydé et à un atome soufre réduit sous forme de thiol. Ce résultat illustre donc la grande instabilité du groupement thiol dès lors qu'il est exposé à l'air.

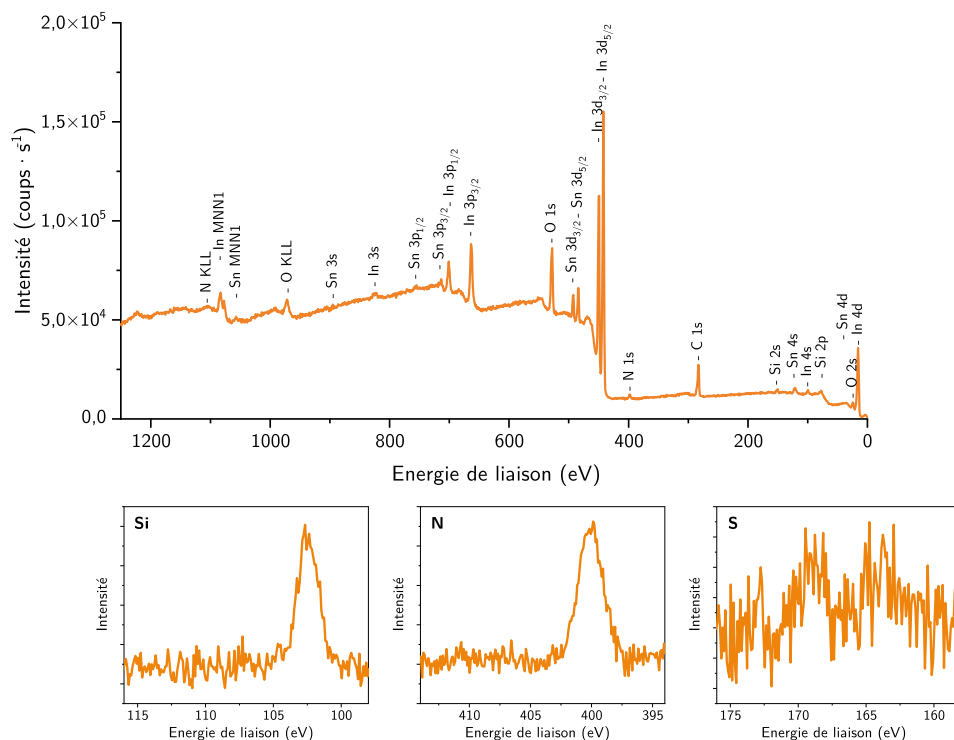


FIGURE II.22 – Mesures de spectrométrie photoélectronique X sur un substrat d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) fonctionnalisé. (a) Spectre large pour une énergie de liaison comprise entre 0 et 1250 eV. (b) Spectres résolus pour les éléments chimiques Si, N et S.

2. Greffage des nanoparticules d'or

Différents types d'électrodes modifiées ont été développées selon l'application recherchée, en adaptant notamment la densité de couverture en nanoparticules d'or. Dans le cas des études macroscopiques, c'est-à-dire pour des surfaces sondées optiquement nécessitant un nombre conséquent de nano-objets, l'objectif est de maximiser la densité en nanoparticules tout en limitant l'interaction entre elles. La présence d'oligomères voire d'agrégats trop nombreux pourrait alors nuire fortement au signal plasmonique, qui ne reflèterait plus la signature individuelle d'un nano-objet. À l'inverse, des études à l'échelle de la particule unique nécessitent des densités de l'ordre de $1 \text{ part.} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Pour aboutir à une telle variabilité en termes de densité, les paramètres de greffage – à savoir la concentration de la suspension, le temps de contact et la température – ont été optimisés.

Influence de la température. Le contact entre le substrat fonctionnalisé et la suspension a toujours été effectué dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pour limiter l'évaporation. Les risques d'aggrégation ainsi que de cristallisation de l'agent stabilisant, tels que rencontrés dans des études précédentes [37], sont alors réduits. Dans le cas des nanoparticules stabilisées par le polysorbate 80, une montée en température de l'échantillon à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ est nécessaire pour optimiser la cinétique et l'efficacité du greffage. Les greffages en milieu citrate, quant à eux, ont été effectués à température ambiante.

Influence de la concentration et du temps de contact. La concentration de la suspension de dépôt a été modulée sur trois ordres de grandeur, allant de la concentration post-modification de l'agent stabilisant autour de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en or pour les nanobipyramides et les nanobâtonnets et $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les nanosphères, jusqu'à $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la plus diluée. Le temps de contact est également très variable, de quelques secondes à la journée, selon la densité recherchée. Les densités de greffage atteignables varient alors de $1 \text{ part.} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ à environ $250 \text{ part.} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ [FIGURE II.23]. Aux faibles densités, les nanoparticules sont pour la plupart indépendantes [FIGURE II.23 (a,b,e,f)], ce qui n'est pas nécessairement le cas aux fortes densités. Pour atteindre de tels taux de couverture tout en limitant l'aggrégation, nous avons eu recours à des suspensions plus diluées mais avec un temps de contact allongé. Cette approche se veut également plus économique en termes de nanoparticules à investir pour chaque électrode.

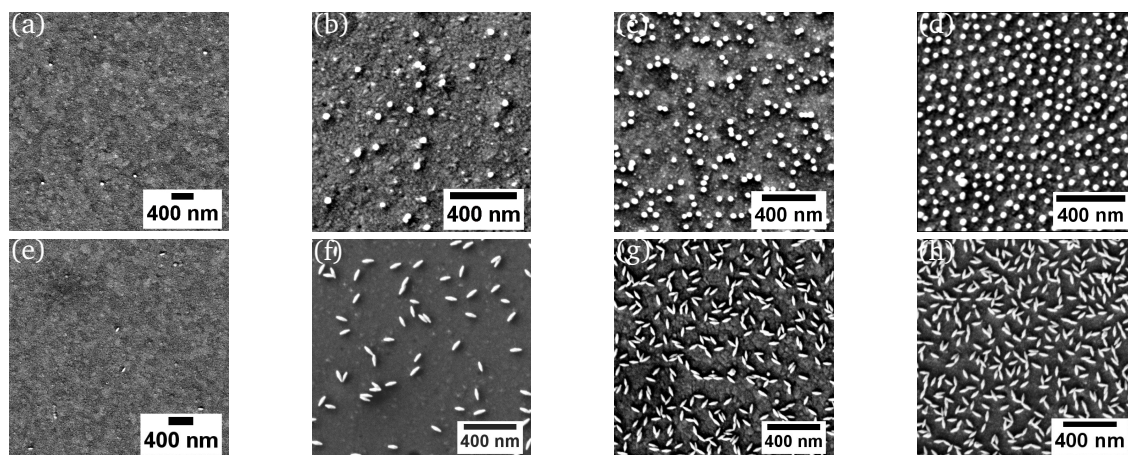


FIGURE II.23 – Images de microscopie électronique à balayage des électrodes modifiées à base de nanosphères d'or et des nanobipyramides. Les échelles sont communes pour pouvoir estimer la variation de la densité entre les différentes électrodes. Conditions opératoires de dépôts. Nanosphères d'or. $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 10 \text{ s}$ (a), $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 5 \text{ h}$ (b), $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} - 15 \text{ min}$ (c) et $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} - 48 \text{ h}$ (d). Nanobipyramides. $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 10 \text{ s}$ (e), $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 24 \text{ h}$ (f), $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \text{ min}$ (g) et $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} - 10 \text{ min}$ (h).

Le maintien des nanoparticules sur substrat a été éprouvée notamment par une exposition longue durée aux ultrasons. La stabilité du substrat contraste avec des dépôts par évaporation ou par enduction centrifuge (*spin coating*) qui ne mettent en jeu que des interactions faibles et qui aboutissent inéluctablement à une désorption progressive. Le greffage covalent des nanoparticules peut d'ailleurs être validé par XPS [FIGURE II.24] : le pic autour de $E_{\ell} = 162$ eV correspond en effet à l'établissement d'une liaison covalente Au – S entre la fonction thiol du silane de surface et la nanoparticule d'or.

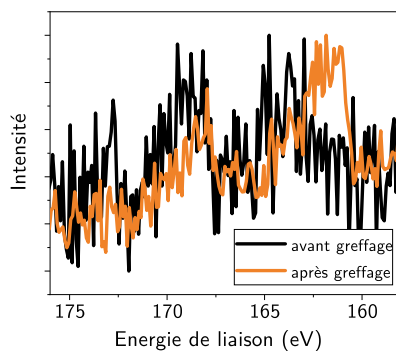


FIGURE II.24 – Spectre résolu de spectrométrie photoélectronique X pour l'élément S 2p acquis sur un substrat fonctionnalisé avant et après greffage de nanosphères d'or.

C. Caractérisations optiques des électrodes modifiées

Le développement d'électrodes modifiées doit garantir la conservation des propriétés optiques des nanoparticules greffées. Nous avons donc étudié la réponse plasmonique des électrodes, notamment en lien avec la densité en nanoparticules estimée par microscopie électronique. On distinguera notamment les électrodes à densité élevée pour des études optiques macroscopiques et les électrodes à faible densité pour les études à l'échelle de la nanoparticule unique, dont les problématiques diffèrent drastiquement.

Seules les caractéristiques optiques des électrodes à forte densité en nanoparticules seront présentées dans cette partie. Le cas des électrodes destinées à des études sur nanoparticules uniques sera abordé dans le chapitre III.

Le greffage peut être confirmé visuellement dans le cas des électrodes présentant une forte densité en nanoparticules [FIGURE II.25]. Néanmoins, seule une caractérisation spectroscopique quantitative peut évaluer la qualité du greffage. Des mesures de spectroscopie UV-visible ont donc été réalisées dans l'air pour les différents nano-objets [FIGURE II.26]. Les spectres montrent que les signatures du plasmon des nanosphères ainsi que du plasmon longitudinal des nanobipyramides sont conservées, bien que leur intensité soit amortie par rapport à la suspension du fait du changement d'indice du milieu. Un décalage vers le bleu par rapport à la suspension, qui peut atteindre jusqu'à $\Delta\lambda \sim 20$ nm pour les nanobipyramides, tire également son origine dans la modification de l'environnement. En revanche, la résonance plasmonique transversale des nanobipyramides n'est généralement pas observable.



FIGURE II.25 – Photographies d'électrodes modifiées. Électrodes à base de nanosphères d'or (a) et de nanobipyramides d'or (b). Conditions de dépôt : $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \text{ h}$ (a) et $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \text{ h}$ (b).

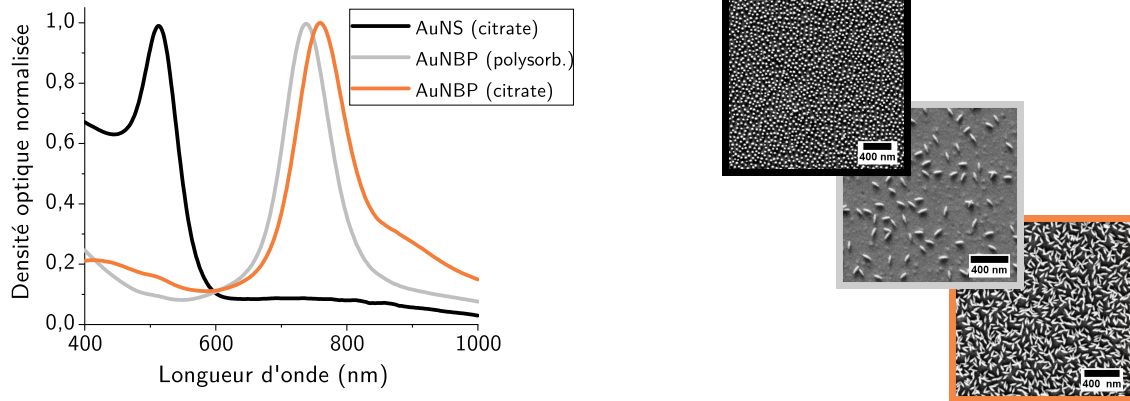


FIGURE II.26 – Spectres d’extinction normalisés par rapport à un substrat d’oxyde d’indium et d’étain nu d’électrodes modifiées à base de nanosphères et de nanobipyramides et images de microscopie électronique associées. Différentes conditions de dépôts sont comparées en fonction de l’agent stabilisant (citrate de sodium ou polysorbate 80) de la suspension utilisée. Pour information, les suspensions mères de nanobipyramides sont différentes.

Parmi les paramètres à prendre en compte dans l’homogénéité du greffage, les agents stabilisant des nanoparticules ont un rôle prépondérant. En comparant les spectres des électrodes modifiées à base de nanobipyramides [FIGURE II.26], on peut noter l’apparition d’un épaulement sur la bande longitudinale, qui traduit la présence d’agrégats sur le substrat issu d’une suspension citratée. Ce comportement s’explique en partie par les densités élevées de greffage qui peuvent être atteintes avec cet agent stabilisant : la réactivité de surface des nanoparticules stabilisées par des ions citrate est en effet plus grande que celle propre aux nanoparticules stabilisées par du polysorbate. La difficulté à contrôler la formation d’agrégats dans le cas des dépôts en milieu citrate n’est pas pour autant préjudiciable pour la suite du projet : la bande principale demeure le reflet d’un comportement plasmonique de nanoparticules indépendantes, tandis que les densités élevées permettent une mesure optique aisée.

Pour évaluer optiquement l’influence de l’environnement des nanoparticules sur substrat, les spectres expérimentaux d’électrodes à base de nanosphères peuvent être confrontés à une simulation dans le cadre de la théorie de MIE [FIGURE II.27]. À partir du diamètre moyen des nanosphères déterminé expérimentalement (MEB) et par ajustement numérique, on remonte à l’indice effectif n_{eff} qui traduit le comportement optique moyen de l’environnement d’une nanosphère. La qualité de l’ajustement, que

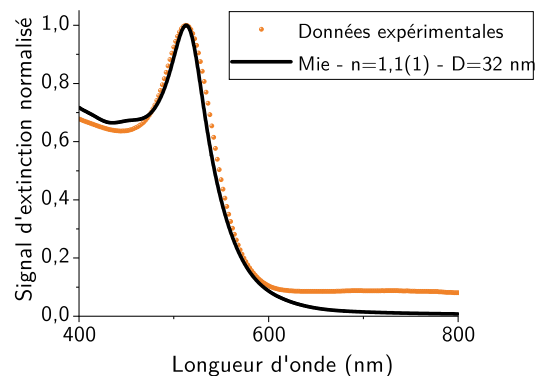


FIGURE II.27 – Signaux d’extinction normalisés comparé d’une électrode modifiée à base de nanosphères d’or et d’une simulation de MIE correspondante. La simulation de MIE dépend de deux paramètres principaux que sont le diamètre de la nanoparticule, fixé à $D = 32$ nm le diamètre moyen observé en microscopie électronique à balayage, et l’indice optique effectif n_{eff} du milieu. L’indice optique effectif a été modulé jusqu’à l’obtention d’un bon accord avec les données expérimentales.

ce soit sur le respect de la réponse optique interbande ou de la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon, valide la faible polydispersité des nanoparticules et leur faible influence réciproque. L'ajustement obtenu, réitéré sur plusieurs électrodes, a permis d'extraire un indice effectif $n_{\text{eff}} = 1,1(5)$, en accord avec les résultats préalablement obtenus notamment sur verre optique en absence de greffage. [37] Ces résultats traduisent donc *a priori* la faible influence des groupements silane sur les propriétés optiques des nanoparticules greffées, justifiant par ailleurs les hypothèses qui seront effectuées plus loin dans le cadre de la simulation de nanoparticules plus complexes par la méthode des éléments finis.

Bilan d'étape. Des électrodes modifiées ont été développées à partir de suspensions de nanoparticules activées en surface et de substrats d'oxyde d'indium et d'étain fonctionnalisés. L'optimisation du procédé de greffage a permis un contrôle de la densité de nano-objets immobilisés, tout en assurant à la fois le maintien de l'intégrité et des propriétés plasmoniques des nanoparticules à l'état chimisorbé.

PARTIE 3. Caractérisations électrochimiques des nanoparticules d'or et des électrodes modifiées

Dans l'objectif d'étudier le couplage entre les propriétés optiques et les propriétés électrochimiques des nanoparticules d'or, nous nous sommes dans un premier temps attardés spécifiquement sur la réponse électrochimique de l'or macroscopique et de l'or nanométrique. Les caractérisations électrochimiques acquises au niveau d'une électrode modifiée donnent accès à des données morphologiques importantes à l'échelle de la surface de l'or, qui peuvent être confrontées aux analyses structurales menées sur les nano-objets individuels. Différents paramètres se sont avérés déterminants pour optimiser et interpréter la réponse électrochimique de l'or : l'état de surface des nanoparticules, la présence d'agents stabilisants, la nature du milieu électrolytique et en particulier le pH et bien évidemment les paramètres de la mesure électrochimique tels que les bornes de la fenêtre de potentiels balayée [FIGURE II.28]. Pour aller plus loin, l'électrodéposition d'adatoms de plomb sur l'or a été employée afin d'élucider plus finement l'état de surface de l'or nanoparticulaire.

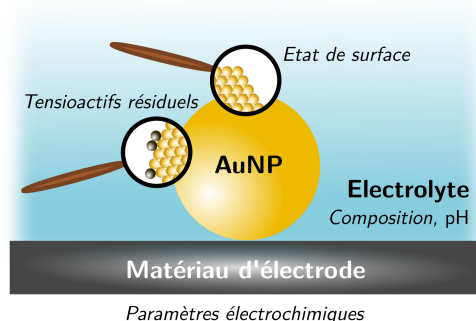


FIGURE II.28 – Introduction à l'électrochimie de l'or nanoparticulaire et aux paramètres thermodynamiques et cinétiques d'influence.

Le cas de l'électrode d'or macroscopique polycristalline – le cas échéant, son équivalent monocristallin parfaitement identifié – servira de référence à l'étude électrochimique d'or.

A. Caractérisations électrochimiques comparées de l'or macroscopique et de l'or nanoparticulaire

L'étude de l'or macroscopique comme matériau de référence offre l'opportunité de revenir sur ses propriétés électrochimiques, tout en mettant en évidence les conditions opératoires nécessaires à une caractérisation ultérieure à l'échelle nanométrique.

1. Caractérisations électrochimique de l'or macroscopique polycristallin

En milieu aqueux, l'or ne se comporte pas comme une électrode idéalement polarisable sur la gamme de potentiels entre les murs du solvant. Des études par voltampérométrie cyclique sur une électrode d'or macroscopique, notamment dans une solution d'acide sulfurique concentré ou dans une solution d'hydroxyde de sodium, ont permis de mettre en évidence ce comportement spécifique.

Comportement électrochimique en milieu acide. Le comportement électrochimique de l'or polycristallin dans une solution d'acide sulfurique est conforme aux résultats de la littérature [FIGURE II.29 (a)] Brièvement, le voltampérogramme se décompose en trois principaux domaines de potentiel anodiques et cathodiques : la région de la double couche électrochimique pour des potentiels $E < 1,2 - 1,3 \text{ V/ERH}$, la région où interviennent l'adsorption d'espèces oxygénées et l'oxydation

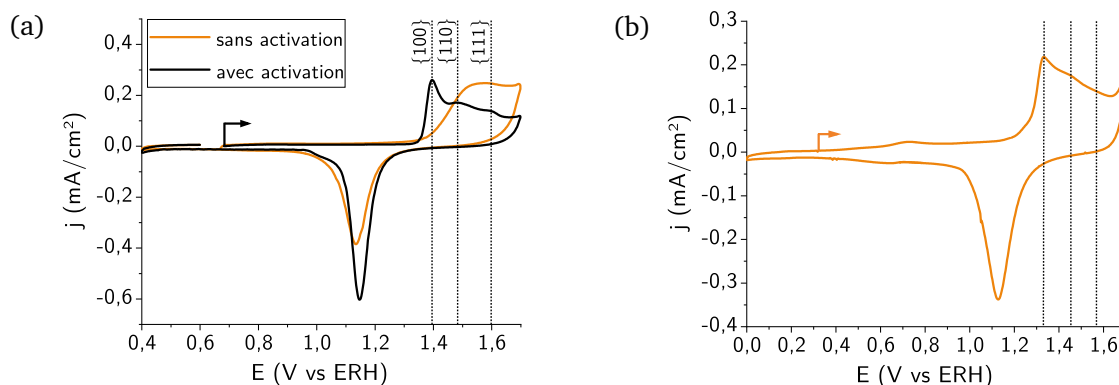


FIGURE II.29 – Voltampérogrammes enregistrés sur une électrode d'or polycristallin activé ou non activé dans une solution désaérée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) ou dans une solution désaérée d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. L'électrode non activée correspond à une électrode uniquement polie et soumise aux ultrasons. L'électrode activée a subi une activation électrochimique via 1000 cycles de voltampérométrie à $v = 10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 0,4 et 1,9 V/ERH.

de l'or pour $E > 1,3 \text{ V/ERH}$ et enfin la région de la réduction de l'or oxydé lors du balayage retour pour E compris entre 1,0 et 1,3 V/ERH. Une description plus fine des mécanismes d'oxydation et de réduction de l'or est abordée dans l'ENCART II.1.

L'or est caractérisé par un comportement oxydatif particulier. Trois pics distincts, caractéristiques de l'oxydation des principales faces cristallines exposées à la surface de l'or – à savoir $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ – peuvent être observés, respectivement aux potentiels $E_{\{100\}} \approx 1,40 \text{ V/ERH}$, $E_{\{110\}} \approx 1,48 \text{ V/ERH}$ et $E_{\{111\}} \approx 1,59 \text{ V/ERH}$. Leur identification a été permise historiquement par l'étude de l'or à l'état monocristallin. [40,41] Ce comportement valide donc la nature polycristalline de l'or, moyennant néanmoins une activation préalable par voltampérométrie cyclique à haute vitesse de balayage qui permet une réorganisation structurale de la surface après un polissage mécanique [FIGURE II.29. [42] La réduction, quant à elle, se présente sous la forme d'un unique signal électrochimique non résolu, centré sur $E \approx 1,16 \text{ V/ERH}$, au cours de laquelle la réactivité des différentes faces cristallines ne peut être distinguée. Par ailleurs, la mesure de la charge de réduction de l'oxyde d'or permet également d'estimer la surface spécifique active de l'or, en référence à une électrode polycristalline plane donc la charge surfacique vérifiée $q_{\text{surf}} = 386 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour une étude menée à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 0,05 et 1,65 V/ERH.

Toute étude électrochimique de nanoparticules d'or a été systématiquement normalisée en densité de courant par l'intermédiaire d'une mesure préalable de surface spécifique active. On considère que l'acquisition électrochimique préalable n'a aucun effet sur l'état de surface des nanoparticules.

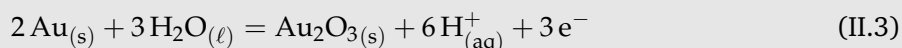
Comportement électrochimique en milieu basique. Une étude analogue a également été menée en milieu basique alcalin. À nouveau, les résultats obtenus sont conformes aux données de la littérature [FIGURE II.29 (b)]. L'allure du voltampérogramme est analogue à son équivalent acquis en milieu acide. En particulier, les potentiels des domaines d'oxydation et de réduction de l'or coïncident lorsqu'on se réfère à l'électrode réversible à hydrogène, ce qui traduit une dépendance en pH des phénomènes électrochimiques sondés. Cependant, une différence notable apparaît dans le domaine compris en 0,4 et 1,2 V/ERH avec l'augmentation du courant capacitif lors du balayage anodique et cathodique. Ce comportement peut être attribué à l'adsorption des espèces hydroxyle HO^- couplée avec un transfert partiel d'électrons. La zone d'oxydation, tant du matériau d'électrode que du solvant, intervient à des potentiels légèrement abaissés par rapport au milieu acide. Enfin, des signatures spécifiques de l'oxydation des plans cristallins de surface de bas indices de MILLER peuvent être observées, sans qu'une attribution puisse être aisément envisagée. [43]

ENCART II.1 - Croissance électrochimique des oxydes et des hydroxydes d'or.

L'or est largement utilisé en tant que matériau d'électrode, du fait de son inertie chimique et de sa résistance à l'oxydation : l'or se comporte donc, dans une large gamme de potentiel, comme une électrode idéalement polarisable, c'est-à-dire dont la seule source d'échange électronique découle de phénomènes non faradiques. [44, 45] L'or, comme d'autres métaux nobles tels que le platine ou le palladium, a été pourtant largement étudié dans des conditions anodiques [46, 47], c'est-à-dire dans le domaine de potentiel où l'or est oxydé et où il présente une activité catalytique intense. [48] Dans le cas l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par exemple, la nature et la structure du film d'oxydes ou d'hydroxydes en surface impactent ses propriétés électrocatalytiques. Il apparaît donc primordial de comprendre les processus de mise en place de la couche oxydée et de mettre en évidence les paramètres qui la gouvernent.

Remarque. Avant tout autre point, signalons que les études mécanistiques sur l'oxydation de l'or ont été menées quasiment exclusivement sur des systèmes macroscopiques ou des systèmes monocristallins, dont les conclusions ne sont pas immédiatement transposables aux systèmes nanoparticulaires.

Mécanismes d'oxydation de l'or. Entre oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde d'or, la forme oxydée de l'or peut varier selon les conditions opératoires. Dans le cas de la formation de l'oxyde d'or (III) $\text{Au}_2\text{O}_3(\text{s})$, le processus peut être résumé par



Cette écriture condensée cache en réalité des étapes plus complexes : l'oxydation de l'or nécessite la mise en place d'une nouvelle structure cristalline par insertion de l'élément oxygène – voire hydrogène pour les hydroxydes et oxyhydroxydes – dans la matrice. Le modèle proposé par CONWAY en 1995 est considéré par la communauté comme un des mécanismes les plus crédibles. [49, 50] Au cours du cycle oxydant, la mise en place de la couche oxydée en milieu désaéré peut être décomposée en plusieurs étapes, représentées en FIGURE II.30.

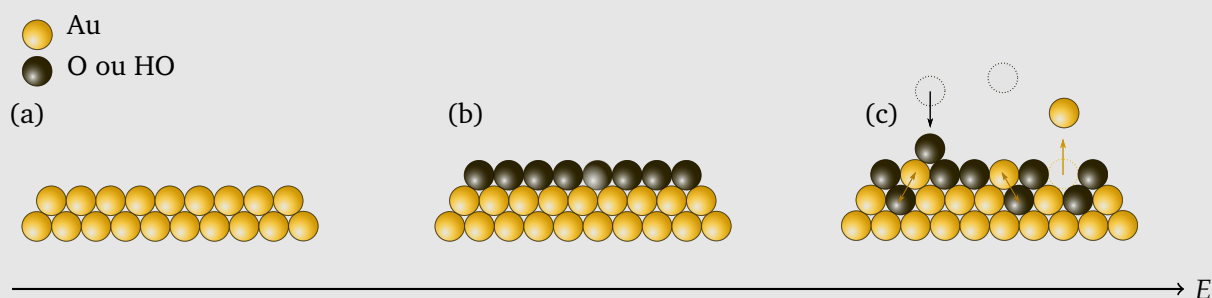
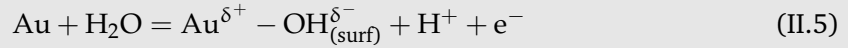
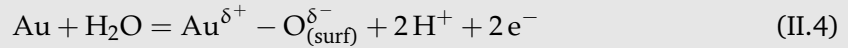


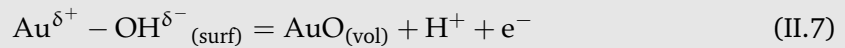
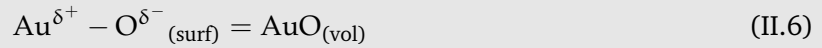
FIGURE II.30 – Mécanisme d'oxydation électrochimique de l'or sous contrôle anodique proposé par CONWAY. (a) Surface d'or dans le domaine de potentiel de double couche. (b) Électroadsorption réversible d'oxygène O atomique ou du radical hydroxyle HO^\bullet , potentiellement sous la forme de $\text{Au}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ et de $\text{Au}^{\delta+} - \text{OH}^{\delta-}$, à l'origine d'un réseau de surface composé d'espèces dipolaires. (c) Mécanisme de *turn-over* à l'origine de la croissance en profondeur de l'oxyde via une diminution de la répulsion électrostatique. Durant ce processus, l'adsorption se poursuit et une dissolution de l'or peut être observée. Figure inspirée de [45].

1. Dans le domaine de la double couche, l'or présente à sa surface des anions de l'électrolyte adsorbés, avec des taux de couverture assez faibles. À mesure que le potentiel d'électrode augmente, un remplacement progressif des espèces initialement adsorbées se fait en faveur de l'adsorption d'atomes d'oxygène O ou de radicaux hydroxyle HO^\bullet issus de la décomposition de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$. Pour autant, il est plus probable que le réseau de surface mette en jeu

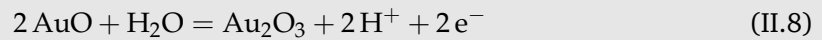
immédiatement une association dipolaire $\text{Au}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ ou $\text{Au}^{\delta+} - \text{OH}^{\delta-}$. Pour résumer, les transferts d'électrons mis en jeu peuvent alors s'écrire sous la forme



2. Le réseau oxygéné de surface se transforme progressivement en un réseau tridimensionnel d'or oxydée par intégration de l'élément oxygène dans le volume. Cette croissance, par pénétration progressive, intervient à des potentiels encore plus élevés et est régie tant par le potentiel atteint que par le temps passé dans ce domaine de potentiel. Des mesures de nanobalance électrochimique à cristal de quartz ont permis de confirmer l'existence de processus de diffusion de l'élément oxygène par l'intermédiaire d'un mécanisme par *turn-over* : l'atome d'or et l'espèce oxygénée inversent leur position dans le réseau jusqu'à atteindre un film d'oxyde multicouche partiellement hydraté. La réorganisation atomique au sein du réseau permet de minimiser la répulsion électrostatique qui limitait l'adsorption d'espèces oxygénées supplémentaires appelées à former d'autres dipôles additionnels. Ces processus peuvent être résumés par les équilibres chimiques et électrochimiques suivants :



Une suroxydation de l'or a ensuite lieu selon des mécanismes analogues jusqu'à atteindre un état d'oxydation (+III)



Lors du balayage cathodique, le processus de réduction conduit à la réorganisation de la structure cristalline de l'or par diffusion des espèces oxygénées hors de la structure. Il convient de souligner que la réduction a lieu dans un domaine de potentiel différent et plus restreint compris entre 1,2 et 1,0 V/ERH, à l'origine d'un phénomène d'hystérésis. Ce décalage en potentiel est dû à des contraintes énergétiques différentes entre le cycle aller et le cycle retour. Au cours de l'évolution anodique, les dipôles formés $\text{Au}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ et $\text{Au}^{\delta+} - \text{OH}^{\delta-}$ se repoussent entre eux, ce qui accroît le coût énergétique pour en former d'autres. Expérimentalement, ce phénomène se traduit par un plateau de courant sur le voltampérogramme. Au contraire, lors de la réduction, aucune barrière de répulsion électrostatique ne se met en place, justifiant un pic de réduction plus intense et plus limité en potentiel. [44]

En transposant les résultats de l'étude électrochimique de l'or macroscopique à l'échelle de la nanoparticule, on peut espérer accéder à la surface spécifique des nanoparticules ainsi qu'à l'état de surface de l'or. Il faudra néanmoins rester prudent quant aux conclusions de telles analyses. D'une part, l'attribution des signaux en lien avec les faces cristallines exposées ne peut être mise en œuvre qu'en milieu acide, à condition que les pics de courant soient bien identifiables. D'autre part, les conditions de préparation des échantillons de nano-objets – par exemple selon la présence ou l'absence d'agents stabilisants – influent grandement sur la qualité du voltampérogramme acquis. Des procédés ont donc dû être mis en place pour améliorer la reproductibilité des mesures d'un échantillon à l'autre.

2. Caractérisations électrochimiques des nanoparticules d'or

Par analogie avec l'étude de l'or polycristallin, les nanoparticules d'or ont été caractérisées selon deux approches distinctes, soit sous forme d'un dépôt concentré de nanoparticules physisorbées sur une électrode de carbone vitreux, soit sous forme d'une monocouche chimisorbée sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain décrite en PARTIE 2.

La méthode par physisorption permet d'atteindre des densités surfaciques très élevées, à l'origine de signaux voltampérométriques très intenses. Dans le cas de la monocouche chimisorbée, le caractère indépendant des nanoparticules peut être plus aisément vérifié, en adaptant la densité en nano-objets sur l'électrode. Du fait de leur différence de préparation, les deux méthodologies d'analyse seront systématiquement comparées pour conclure quant à leurs intérêts respectifs.

a. Dépôt et caractérisations de nanoparticules physisorbées

La méthodologie d'analyse des nanoparticules d'or physisorbées consiste à étudier un dépôt de nanoparticules à la surface d'une électrode en carbone vitreux. Le procédé de dépôt, mettant en jeu le séchage d'une goutte de suspension concentrée en nano-objets et diluée en agent stabilisant, permet ainsi des études reproductibles entre les échantillons.

Caractérisations électrochimiques des dépôts de nanosphères. Des dépôts de nanosphères de tailles différentes ($G_1 - D \approx 25$ nm, $G_3 - D \approx 35$ nm et $G_6 - D \approx 70$ nm) stabilisées par les ions citrate ont été étudiés en milieu acide [FIGURE II.31]. Contrairement à l'or macroscopique, aucune activation électrochimique préalable de la surface n'a été nécessaire : dès le second cycle, les voltampérogrammes successifs sont superposables et affichent des signaux résolus dans le domaine d'oxydation de l'or [FIGURE II.31 (a)]. Ce résultat s'explique à la fois par la faible adsorption des ions citrate, qui peuvent être facilement désorbés au cours du premier cycle, ainsi que la stabilité de la surface d'or nue au cours de l'expérience. La FIGURE II.31 (b) présente les réponses électrochimiques des nanosphères pour chacune des tailles retenues. Le signal d'oxydation présente des pics de courant résolus à $E = 1,43$ V/ERH, $E = 1,45$ V/ERH (uniquement pour G_1) et $E = 1,58$ V/ERH dont seule l'intensité relative varie avec la taille des nanosphères. La signature de ces signaux est comparable à celle de l'or polycristallin, ce qui suggère une structure de surface bien définie. Plus précisément, les potentiels des pics de courant sont peu décalés ($\Delta E_{\max} \approx 0,03$ V) par rapport à la référence macroscopique. Qualitativement, l'analyse électrochimique suggère donc que les nanosphères présentent à leur surface des faces cristallisées bien définies, notamment des plans $\{100\}$ et $\{111\}$. Leur proportion est modulée en fonction de la taille : les plans $\{111\}$ prédominent pour les grandes nanosphères et les $\{100\}$ pour les plus petites, compte tenu de la comparaison des intensités relatives de pic.

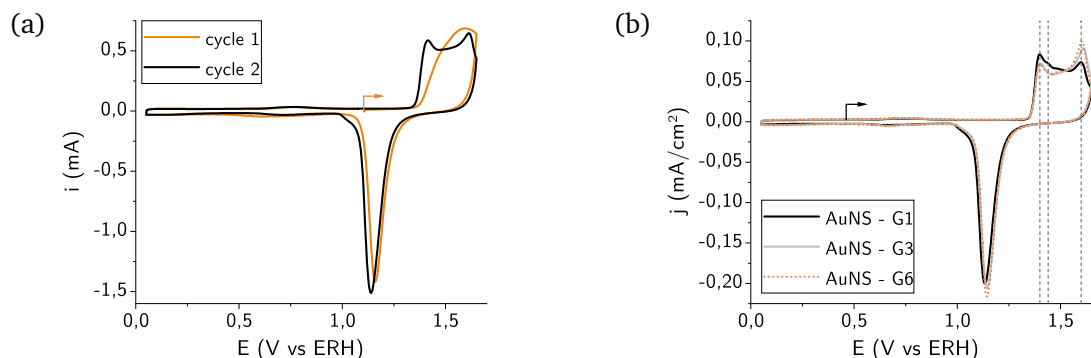


FIGURE II.31 – Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanosphères d'or à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (a) Comparaison des premiers cycles de voltampérométrie pour des nanosphères G_1 illustrant l'effet de désorption des ions citrate. (b) Voltampérogrammes pour des nanosphères G_1 , G_3 et G_6 de tailles différentes. La nomenclature G_1 , G_3 et G_6 fait référence aux générations de synthèse des nanosphères d'or.

Caractérisations électrochimiques des dépôts de nanobipyramides d'or. Des dépôts de nanobipyramides, initialement stabilisés par du CTAB ou des ions citrate, ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que les dépôts de nanosphères d'or. L'effet du tensioactif stabilisant sur la réponse électrochimique de ces nano-objets a été étudié [FIGURE II.32]. Le cas particulier de l'influence du CTAB au cours du premier cycle voltampérométrique est présenté en FIGURE II.32 (a). Le voltampérogramme en question est relativement complexe, avec des pics d'oxydation notamment à $E = 1,23 \text{ V/ERH}$ et $E = 1,33 \text{ V/ERH}$ qui peuvent être attribués indistinctement à la désorption du CTAB, à l'oxydation de l'or en milieu bromure et à l'oxydation partielle des ions bromure. [51] On pourra d'ailleurs noter la faible réponse en courant de l'or en réduction relative au courant capacitif, traduisant de fait une inactivation partielle.

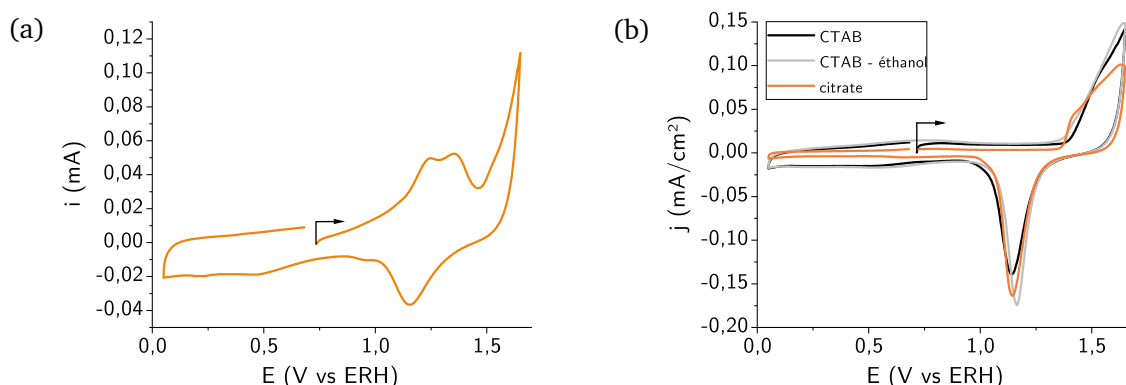


FIGURE II.32 – Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanobipyramides à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (a) Premier cycle de voltampérométrie pour un dépôt sans activation préalable issu d'une suspension stabilisée avec du CTAB. (b) Cycles de voltampérométrie acquis après activation électrochimique pour des dépôts issus de suspensions stabilisées par différents agents stabilisants (CTAB ou citrate). Dans le cas des échantillons contenant du CTAB, le dépôt a pu être lavé ou non préalablement à l'éthanol.

Un procédé électrochimique d'activation a dû être mis en place pour éliminer progressivement les traces d'agents stabilisants, notamment de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), à la surface des nanoparticules. Cette procédure repose sur l'acquisition d'une dizaine de cycles voltampérométriques à des vitesses de balayage élevées – v compris entre $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ – jusqu'à ce que les signaux de l'or n'évoluent plus. [52] Les caractérisations à l'issue de l'activation électrochimique pour des dépôts de nanobipyramides sont données en FIGURE II.32 (b) pour différents agents stabilisants initiaux. En ce qui concerne le CTAB, on distinguera deux cas selon que l'échantillon ait été rincé ou non avant l'activation par de l'éthanol pour éliminer partiellement le CTAB. Quel que ce soit l'agent stabilisant, la résolution des signaux électrochimiques est moindre que dans le cas des dépôts de nanosphères. Les études en présence de CTAB ne permettent pas d'identifier de pics au sein du continuum de courant d'oxydation et donc de conclure sur l'état de la surface d'or. Seul le voltampérogramme acquis pour des nanobipyramides citratées présente des pics de courant, respectivement à $E = 1,41 \text{ V/ERH}$, $E = 1,48 \text{ V/ERH}$ et $E = 1,60 \text{ V/ERH}$. En raisonnant comme pour les nanosphères, on identifie ainsi respectivement la signature de plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$, sans qu'on puisse constater de retard cinétique à l'oxydation par rapport à l'or macroscopique. En revanche, le fait que les pics de courant soient faiblement résolus par rapport aux nanosphères suggère une structure de surface moins bien définie, avec des faces cristallines peu étendues. Ce comportement vient ainsi conforter l'analyse des images de microscopie électronique en transmission présentées en PARTIE 1.

L'étude voltampérométrie sur les dépôts de nanoparticules citratées a d'ailleurs été poursuivie en allant à des potentiels plus hauts en oxydation [FIGURE II.33]. Aucun pic de courant n'a été observé à des potentiels supérieurs à $E = 1,65 \text{ V/ERH}$, ce qui laisse entendre qu'au-delà de $E = 1,65 \text{ V/ERH}$ toutes les faces sont oxydées et que l'oxydation se poursuit donc uniquement en profondeur.

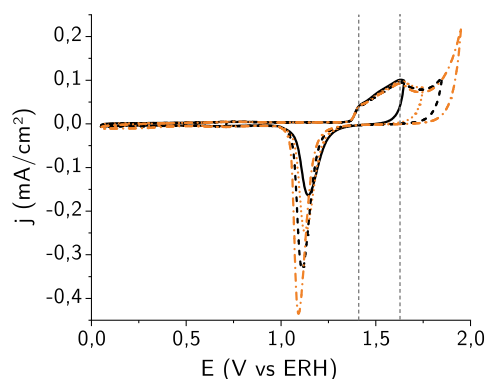


FIGURE II.33 – Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanobipyramides issues d'une suspension stabilisée au citrate de sodium à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Au cours de différents cycles, le potentiel supérieur a été décalé de $+0,1 \text{ V}$ pour faire apparaître l'électrochimie de l'or à plus hauts potentiels. Les réactions d'oxydation de l'eau apparaissent pour $E > 1,9 \text{ V/ERH}$.

L'approche par physisorption permet ainsi de caractériser qualitativement l'état de la surface d'or des nanoparticules, moyennant certaines précautions opératoires pour éliminer les agents stabilisants. L'analyse des signaux en oxydation sont en accord avec la description de l'état de surface des objets préalablement établie par microscopie électronique.

b. Dépôt et caractérisations de nanoparticules chimisorbées

Pour étudier le comportement électrochimique des nanoparticules d'or chimisorbées, il a été nécessaire de concevoir une cellule électrochimique spécifiquement adaptée aux électrodes modifiées.

Mise en place d'une cellule électrochimique adaptée aux électrodes modifiées. Les électrodes modifiées sur substrat d'ITO ont été développées pour caractériser optiquement les nanoparticules d'or *in situ* ou pour les irradier sous contrôle électrochimique. Ce cahier des charges nous a conduit à concevoir et confectionner une cellule spectroélectrochimique, qui puisse être compatible avec une platine de microscope pour les mesures optiques. Les spécifications et les caractéristiques de la cellule spectroélectrochimique en question sont détaillées en annexe, notamment en FIGURE - ANNEXE II.44 et en FIGURE - ANNEXE II.45.

Caractérisations des nanosphères d'or chimisorbées. Les voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes modifiées à base de nanosphères d'or en milieu acide sont donnés en FIGURE II.34. Comme précédemment, la surface de l'or ont été préalablement activée électrochimiquement par voltampérométrie cyclique à haute vitesse de balayage. Contrairement aux nanosphères physisorbées, les signaux électrochimiques des nanosphères chimisorbées sont peu résolus, bien qu'on puisse identifier des pics d'oxydation respectivement à $E = 1,45 \text{ V/ERH}$ et $E = 1,62 \text{ V/ERH}$ pour la génération G_2 [FIGURE II.34 (a)] et à $E = 1,48 \text{ V/ERH}$ et $E = 1,62 \text{ V/ERH}$ pour la génération G_6 [FIGURE II.34 (b)]. À nouveau, aucun pic d'oxydation supplémentaire n'a pu être observé à un potentiel supérieur à $E = 1,65 \text{ V/ERH}$. Le faible décalage des potentiels de pic par rapport au cas de l'or macroscopique ou des nanosphères physisorbés ne change pas les conclusions précédentes sur les plans observés à la surface de ces nano-objets. Par contre, il est probable que le greffage des nanosphères sur le substrat influence la résolution du signal électrochimique. L'augmentation du courant capacitif par rapport aux études en physisorption y contribue également.

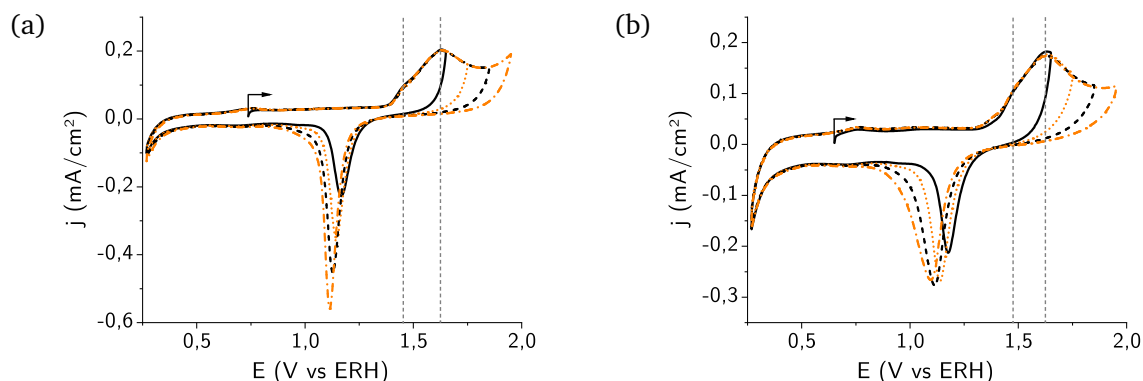


FIGURE II.34 – Voltampérométries enregistrées sur des électrodes modifiées de nanoparticules d'or dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après activation électrochimique de la surface. (a) Nanosphères G_2 . (b) Nanosphères G_6 . Au cours de différents cycles, le potentiel supérieur a été décalé de $+0,1 \text{ V}$ pour faire apparaître la signature de l'or. Le potentiel minimal a été fixé à $E = 0,0 \text{ V/ERH}$ pour limiter la réduction du dioxygène dissous.

Caractérisations des nanobipyramides d'or chimisorbées. Les voltampérométries enregistrées sur des électrodes modifiées à base de nanobipyramides d'or en milieu acide sont présentées en FIGURE II.35. Une activation électrochimique a également été menée en amont par voltampérométrie cyclique à haute vitesse de balayage. Il convient néanmoins de signaler que l'activation a dû être menée sur un nombre de cycles plus important que dans le cas des nanosphères pour pouvoir observer un signal qui soit répétable d'un cycle à l'autre. Les voltampérométries en FIGURE II.35 (a) et (b) illustrent néanmoins la variabilité des états de surface, qui peuvent être plus ou moins aisément activables pour en détecter des signatures résolues de l'oxydation de l'or. En FIGURE II.35 (b), on distingue notamment trois oxydations de faces cristallines à $E = 1,39 \text{ V/ERH}$, $E = 1,48 \text{ V/ERH}$ et $E = 1,62 \text{ V/ERH}$ respectivement attribuables aux plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Par rapport à l'étude par physisorption, les signaux acquis sur nanobipyramides chimisorbées sont plus finement résolus, ce qui peut s'expliquer par des surfaces d'or dépourvues de traces résiduelles de CTAB. Pour rappel, l'absence de CTAB à la surface des échantillons chimisorbés avait été attestée précédemment par une mesure XPS et peut *a priori* s'expliquer par le grand nombre de lavages qu'ont subi les nanoparticules à l'issue de leur greffage. Enfin, comme pour les nanosphères, aucune dégradation des nanobipyramides n'a pu être décelée par microscopie électronique à balayage.

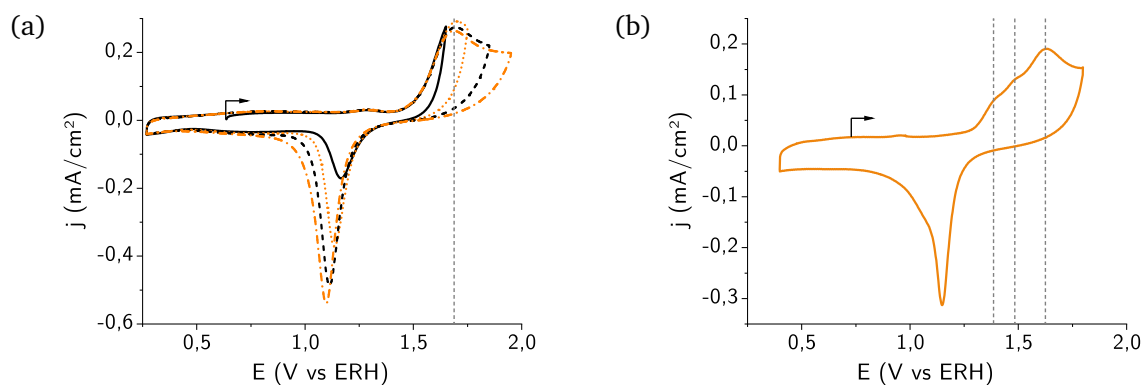


FIGURE II.35 – Voltampérométries enregistrées sur des électrodes modifiées de nanobipyramides d'or dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après activation électrochimique de la surface. (a) Échantillon présentant des signaux peu résolus. Au cours de différents cycles, le potentiel supérieur a été décalé de $+0,1 \text{ V}$ pour faire apparaître la signature de l'or. (b) Échantillon présentant des signaux résolus. Le potentiel minimal a été fixé à $E = 0,0 \text{ V/ERH}$ pour limiter la réduction du dioxygène dissous.

Des caractérisations analogues ont été menées sur des nanoparticules d'or en milieu basique, dans une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Aucune réponse plus spécifique que les réponses décrites en milieu acide n'a pu être obtenue.

L'étude des nanoparticules d'or déposées sur électrode par physisorption ou par chimisorption a permis de mettre en évidence leurs réponses électrochimiques caractéristiques. La nature des signaux en oxydation ainsi que leur intensité relative est le reflet d'une combinaison de facteurs, parfois difficiles à maîtriser, comme l'état de surface de l'or, la densité en nano-objets ou encore la présence de composés organiques adsorbés. Étudier l'or en oxydation n'apporte que des informations partielles et qualitatives sur la structure de la surface des nanoparticules, alors qu'elle en régit grandement les propriétés physico-chimiques (propriétés plasmoniques et catalytiques). Pour aller plus loin dans l'élucidation structurale de surface, nous avons donc eu recours à une technique plus avancée, l'électrodéposition sous potentiel d'adatomes.

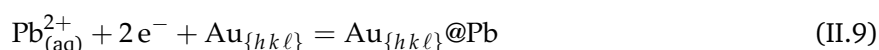
B. Caractérisations de la surface des nanoparticules d'or

1. Électrodéposition sous potentiel d'adatomes et caractérisation de surface de l'or

Les techniques de microscopie électronique permettent de caractériser l'état de surface des nanomatériaux. La microscopie électronique à balayage (MEB), bien que très efficace pour la caractérisation tridimensionnelle d'objets nanométriques, ne parvient néanmoins pas à accéder à des informations sur la nature des faces cristallines exposées du fait de sa faible résolution. La microscopie électronique en transmission (MET) offre une meilleure résolution, si bien que l'état de surface peut être imagé moyennant une orientation optimale de la nanoparticule. Néanmoins, seul un nombre limité d'objets peut être caractérisé sans qu'on puisse s'assurer que les résultats soient représentatifs de l'échantillon. L'électrodéposition sous potentiel d'adatomes apparaît comme une technique pertinente pour analyser l'état de surface moyen d'objets métalliques, à l'échelle d'un échantillon macroscopique.

a. Fondamentaux

La technique d'électrodéposition sous potentiel d'adatomes (*Underpotential Deposition* UPD en anglais) permet d'accéder à une signature électrochimique spécifique de l'état de surface de l'échantillon étudié. L'objet métallique dont on cherche à caractériser la surface est porté à un potentiel d'électrode suffisamment faible pour observer la formation d'une monocouche d'adatomes² d'un autre élément chimique, tel que le cuivre, l'argent ou encore le plomb initialement dissous en solution. On se limitera au cas du plomb dans cette étude. Le potentiel de réduction est caractéristique de la nature de la face cristalline exposée, décrite par les indices de MILLER $\{h k \ell\}$. Expérimentalement, on distingue donc des réductions spécifiques sur chaque site d'or $\text{Au}_{\{h k \ell\}}$ selon



Le potentiel de réduction est plus élevé que ne le serait le potentiel thermodynamique de réduction de l'adatoxe sur le métal lui-même, c'est-à-dire associé au couple $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Pb}_{(\text{s})}$, d'où la dénomination d'*Underpotential deposition*. Ce résultat découle de considérations thermodynamiques d'ordre enthalpiques et entropiques qui ont été décrites dans la littérature. [53] Enthalpiquement, l'interaction Pb – Au est plus favorable que ne l'est l'interaction Pb – Pb puisque la liaison Pb – Au est plus forte. Par ailleurs, le dépôt de plomb en surface de l'or tend à favoriser la transformation entropiquement³.

2. Le terme *adatoxe* désigne l'atome adsorbé à la surface du métal à caractériser.

3. Pour autant, il ne faut pas confondre un dépôt sous forme de monocouche en surface d'un métal de la formation en volume d'un alliage.

Aussi, il en résulte des potentiels de réduction plus élevée, traduisant l'apport énergétique moindre pour réduire $Pb_{(aq)}^{2+}$ sur de l'or que ce ne serait le cas sur plomb métallique $Pb_{(s)}$.

b. Applications aux surfaces d'or

J. Hernandez *et coll.* ont menés des études sur des monocristaux d'or exposant des faces cristallines bien définies en présence de nitrate de plomb en milieu basique. [54] Des courbes de voltampérométrie cyclique d'électrodéposition enregistrées sur différents monocristaux de bas indices de MILLER sont présentées en FIGURE II.36 (a). On pourra constater que les voltampérogrammes de déposition et de dissolution du plomb diffèrent grandement selon la nature du monocristal. Si on se focalise plus spécifiquement sur les signaux en oxydation, la dissolution du plomb déposé intervient à $E = 0,435$ V/ERH, $E = 0,475$ V/ERH et $E = 0,560$ V/ERH respectivement pour une surface d'or $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$. Un signal secondaire est également à prendre en compte à $E = 0,385$ V/ERH dans la cas de la surface $\{100\}$. Ces pics de dissolution sont donc caractéristiques des différentes faces cristallines de bas indice de MILLER. Leur finesse et leur espacement en potentiel d'au moins $\Delta E = 40$ mV permet d'utiliser ces signatures spécifiques pour étudier l'état de surface d'un échantillon complexe, comme l'illustre le voltampérogramme en FIGURE II.36 (b) enregistré pour une électrode polycristalline d'or. Les pics anodiques à $E = 0,41 - 0,43$ V/ERH, $E = 0,46$ V/ERH et $E = 0,57$ V/ERH permettent ainsi d'identifier la présence sur cet échantillon complexe de faces cristallines respectivement $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$. Un raisonnement analogue pourrait être mené à partir de l'étude du balayage cathodique lors de la déposition du plomb puisque les surfaces $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$ sont caractérisées par des pics respectivement à $E = 0,38$ V/ERH, $E = 0,43 - 0,38$ V/ERH et $E = 0,50$ V/ERH. Néanmoins, la multiplicité des pics, leur largeur et la superposition de certaines d'entre eux alors qu'ils peuvent être relatifs à des faces différentes rend l'interprétation des signaux pour un échantillon ardue à mener.

Les potentiels de déposition et de dissolution du plomb à la surface de l'or peuvent être rationalisés au regard de la stabilité relative des différentes faces cristallines. L'énergie de surface des différentes facettes cristallines peut être estimée par théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* DFT en anglais) [TABLEAU II.5]. [55] Plus une surface est stable, plus le domaine de stabilité en potentiel de la surface est étendu : ainsi, comme la surface $\{110\}$ est moins stable que la surface $\{111\}$, le dépôt et la dissolution du plomb aura lieu à des potentiels plus élevés pour $\{110\}$ que pour $\{111\}$.

Indices de MILLER de surface $\{h k \ell\}$	Énergie de surface $\sigma_{\{h k \ell\}}$ ($J \cdot m^{-2}$)
$\{111\}$	0,71
$\{100\}$	0,86
$\{110\}$	0,91

TABLEAU II.5 – Énergie de surface de faces cristallines d'or définies par leur indice de MILLER $\{h k \ell\}$. L'énergie de surface $\sigma_{\{h k \ell\}}$ est déterminée par théorie de la fonctionnelle de la densité. Les énergies surfaciques associées à d'autres faces cristallines ainsi que leur méthode de détermination peuvent être retrouvées en TABLEAU - ANNEXE II.8. Tableau issu de [55].

2. Application à la caractérisation de la surface des nanoparticules physisorbées

La technique de déposition sous potentiel d'adatoms a été mise en œuvre pour caractériser plus finement l'état de la surface des nanoparticules d'or synthétisées. Un procédé d'activation de surface a été appliqué préalablement à chaque échantillon, pour faire face à la problématique des espèces tensioactives adsorbées.

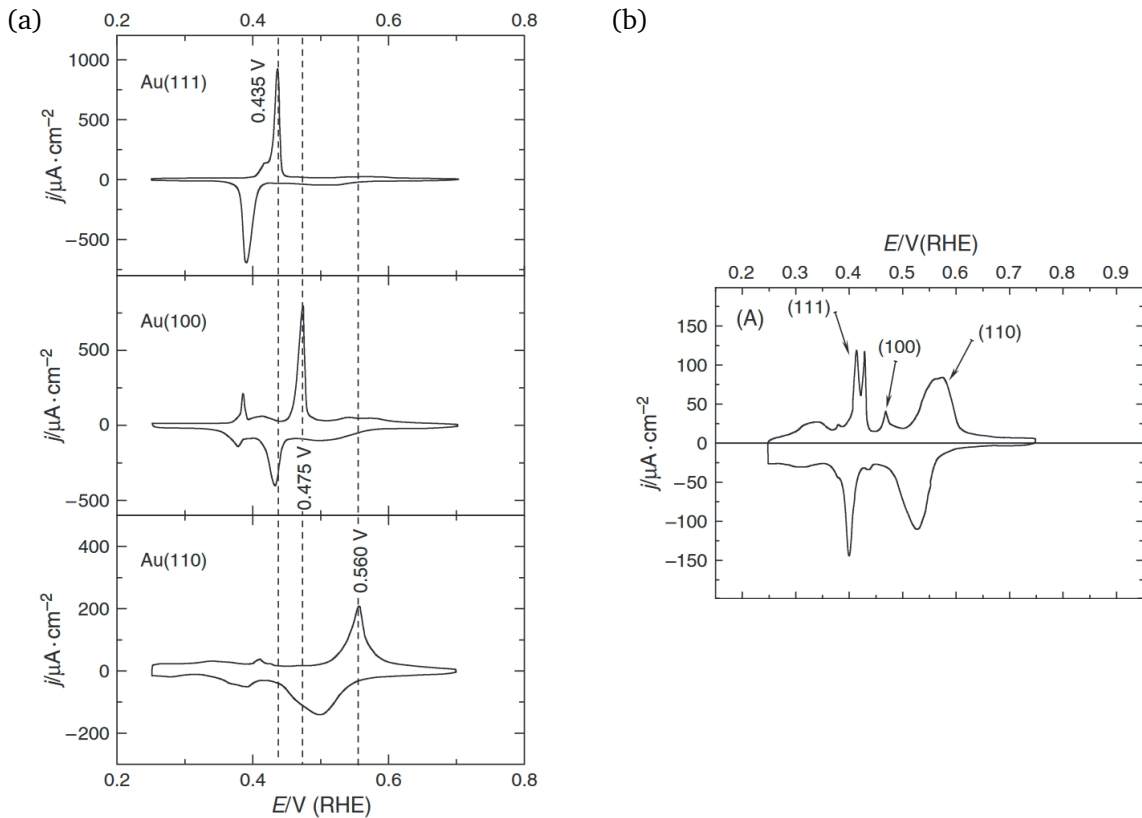


FIGURE II.36 – Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des monocristaux d'or exposant des faces Au(111), Au(100) et Au(110) et sur une électrode polycristalline (b) dans une solution désaérée de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hydroxyde de sodium NaOH à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la vitesse de balayage $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Figure issue de [54].

Les caractérisations de surface par la méthode de dépôt électrochimique d'adatoms n'a pu être menée que sur des nanoparticules physisorbées. Ce choix se justifie par des contraintes techniques : la cellule spectroélectrochimique, qui aurait permis d'étudier des nanoparticules chimisorbées, n'est pas adaptée à un travail en milieu dégazée, alors que la zone de potentiel sondée coïncide avec le domaine de réduction du dioxygène dissous.

a. Activation de la surface d'or par électrodéposition et électrodissolution préalable du plomb

Les dépôts de nanoparticules physisorbées ont été préparés, comme précédemment, par séchage d'une goutte de suspension concentrée en nano-objets et appauvrie en agent stabilisant sur une électrode en carbone vitreux. Seule la méthode d'activation de la surface de l'or diffère.

En milieu basique, le plomb peut être aussi électrodéposé à la surface de l'or sous forme d'oxyde de plomb $\text{PbO}_{2(s)}$, ce que l'on peut observer sur le voltampérogramme acquis sur un dépôt de nanobâtonnets d'or dans une solution de nitrate de plomb [FIGURE II.37]. Le signal observé vers $E \approx 1,2 \text{ V/ERH}$ correspond à la formation de la première couche d'oxyde de plomb, tandis que le signal vers $E \approx 1,55 \text{ V/ERH}$ est associé à la croissance de la couche d'oxyde. La réduction, quant à elle, a lieu dans une plage de potentiel qui s'étend de $E = 1,35 \text{ V/ERH}$ à $E = 0,9 \text{ V/ERH}$. Il a été montré que des cycles d'électrodéposition-dissolution de l'oxyde de plomb permettent d'éliminer progressivement les espèces organiques adsorbées et ainsi d'activer la surface de l'or, à nouveau sans menacer l'intégrité de la structure du nano-objet. [52, 54] L'étude par dépôt d'adatoms a été menée immédiatement après s'être assuré de l'efficacité du nettoyage par le procédé électrochimique à l'oxyde de plomb.

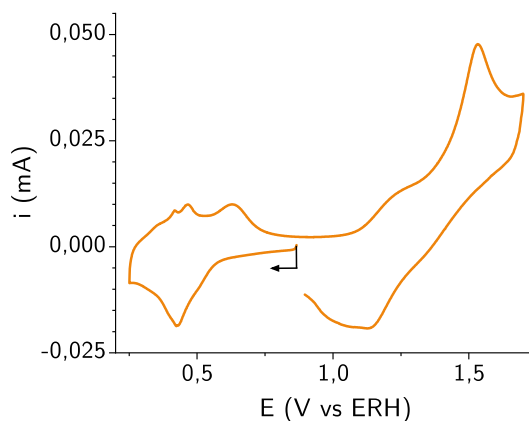


FIGURE II.37 – Voltampérogramme enregistré sur un dépôt de nanobâtonnets d'or issu d'une suspension stabilisée au CTAB à la surface d'une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Le comportement à hauts potentiels montre l'électrodéposition et l'électrodissolution d'une couche d'oxyde de plomb PbO_2 .

b. Caractérisation des nanoparticules d'or par électrodéposition d'adatoms de plomb

La technique d'électrodéposition d'adatoms de plomb a été appliquée sur les différentes nanoparticules d'or – nanosphères, nanobâtonnets et nanobipyramides. Les voltampérogrammes enregistrés sur les différents dépôts de nanoparticules après activation préalable de la surface d'or sont représentés sur la FIGURE II.38. Les différents signaux électrochimiques ont été attribués à des processus de dépôt-dissolution propres à une face cristalline par comparaison avec les résultats de la littérature obtenus sur des monocristaux. Une attention toute particulière a été réservée à l'étude en oxydation, dans la mesure où les processus de redissolution permettent de mieux discriminer les différents plans de surface. [54]

Cas des nanosphères d'or. Le voltampérogramme enregistré sur le dépôt de nanosphères [FIGURE II.38 (a)] présente des signaux bien résolus, avec d'ailleurs un très faible courant capacitif résiduel. Quatre signaux principaux se distinguent, avec deux pics de réduction à respectivement $E = 0,54 \text{ V/ERH}$ et $E = 0,41 \text{ V/ERH}$ et deux pics d'oxydation à $E = 0,47 \text{ V/ERH}$ et $E = 0,61 \text{ V/ERH}$. Avec les signaux cathodiques, on identifie la signature des plans de surface $\{111\}$ et $\{110\}$ auxquels vient s'ajouter le plan $\{100\}$ détecté uniquement grâce à son signal anodique. Certaines signatures sont donc plus difficile à déceler : l'épaule en oxydation à $E = 0,44 \text{ V/ESH}$ doit correspondre au signal des plans $\{111\}$ qui se superpose avec le signal des plans $\{100\}$. La réduction associée aux plans $\{100\}$, quant à elle, n'est même pas observable.

Si les signaux de dépôt-dissolution sur les dépôts de nanosphères ne sont pas aussi fins que sur monocristal d'or, ils le sont davantage que ceux observés sur les dépôts de nanobâtonnets ou de nanobipyramides [FIGURE II.38 (b) et (c)]. Ce constat suggère que les nanosphères présentent des plans cristallins de surface $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ relativement étendus, ce qui concorde avec la description multifacétée qui émanait des études préliminaires en microscopie notamment. [56] L'élargissement des signaux d'électrodéposition d'adatoms peut être également dû à des défauts, tels que des joints de grains, entre chaque domaine surfacique ainsi qu'à la polydispersité de l'échantillon. Ainsi, on peut s'attendre à des pics de courant de finesse et d'intensité d'autant plus faible que la surface sondée est perturbée.

Cas des nanobipyramides et des nanobâtonnets. Les voltampérogrammes issus de l'acquisition sur des dépôts de nanobâtonnets et de nanobipyramides [FIGURE II.38 (b) et (c)] mettent en évidence des signaux peu résolus, avec un faible ratio signal sur bruit, ce qui est un bon indicateur de l'état de surface de tels nano-objets.

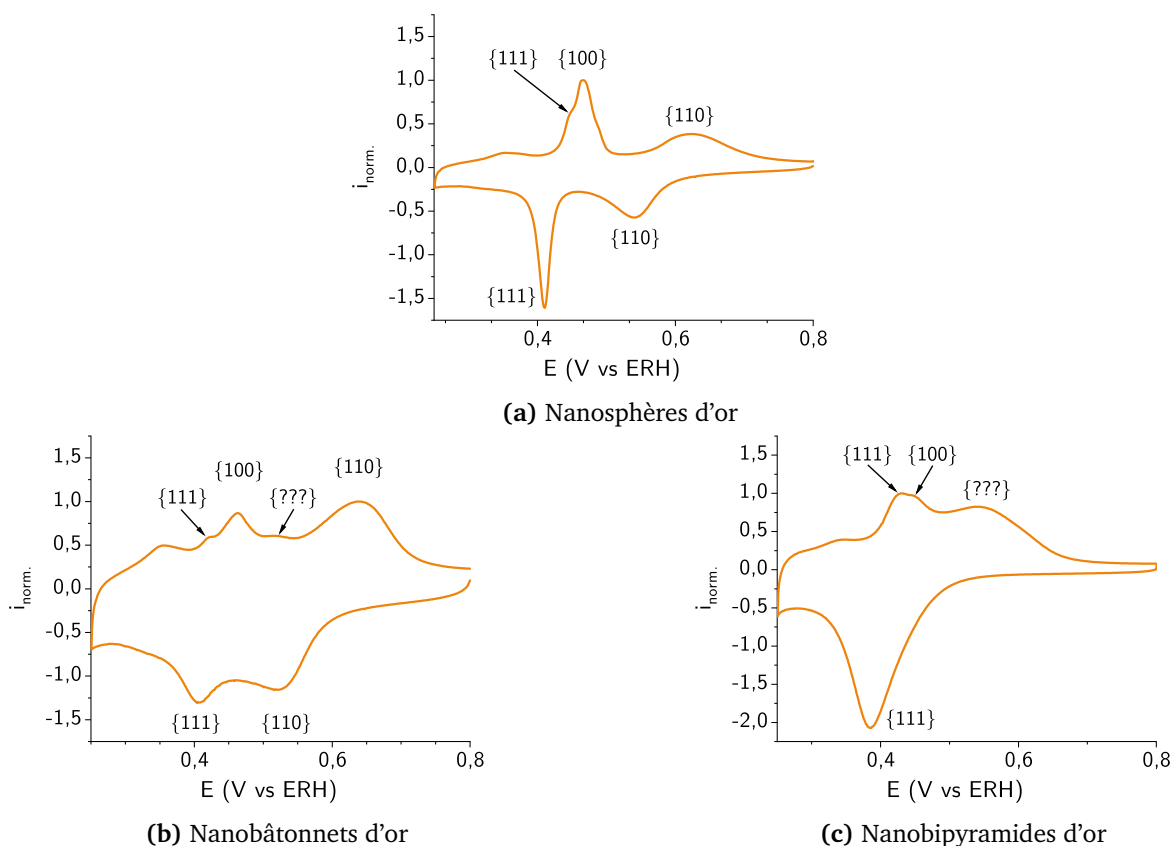


FIGURE II.38 – Voltampérogrammes enregistrés sur des dépôts de nanoparticules d'or sur une électrode en carbone vitreux dans une solution dégazée de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (a) Dépôt de nanosphères. (b) Dépôt de nanobâtonnets. (c) Dépôt de nanobipyramides. Les signaux ont été normalisés. Les identifications de surface cristalline ont été effectuées par comparaison avec les données de la littérature sur monocristaux d'or.

Dans le cas des nanobâtonnets, les signaux anodiques vers $E = 0,46 \text{ V/ERH}$ et $E = 0,64 \text{ V/ERH}$ auxquels s'ajoute le signal plus faible à $E = 0,42 \text{ V/ERH}$ permettent d'identifier les surfaces cristallines principales $\{100\}$ et $\{110\}$ avec une contribution plus faible de la surface $\{111\}$. Une telle structuration de surface est en accord avec les images de microscopie et un axe de croissance $\langle 110 \rangle$ qui favorise des plans terminaux $\{110\}$ et $\{111\}$ ainsi que des surfaces latérales $\{100\}$. Pour autant, la largeur de signaux ainsi que les surtensions cathodiques et anodiques systématiquement observées par rapport à l'or monocristallin indiquent que les surfaces en question sont peu étendues et/ou sujettes à la présence de nombreux défauts. [54]

En ce qui concerne les nanobipyramides, seules les surfaces $\{111\}$ – voire $\{100\}$ en cas de superposition de signaux – sont formellement identifiables. Ce résultat n'est pourtant pas surprenant, dans la mesure où les faces latérales des bipyramides pentagonales sont souvent décrites comme des combinaisons locales de plans $\{111\}$ et $\{100\}$. [26] La largeur des signaux observés est donc à mettre en parallèle avec la taille relative faible des domaines $\{111\}$ et $\{100\}$ qui définissent une telle surface. Dans l'hypothèse où il resterait des traces de CTAB, le fait que les plans $\{111\}$ soient les plus actifs vis-à-vis de la déposition pourrait s'expliquer par la faible affinité qu'a le tensioactif avec cette surface par rapport à d'autres : il est donc normal de les détecter prioritairement. [57, 58]

Qu'il s'agisse des nanobâtonnets ou des nanobipyramides, certains signaux ne peuvent être formellement attribués, à l'image du pic large à $0,54 \text{ V/ERH}$ pour les nanobipyramides. De telles signatures électrochimiques, trop distante en potentiel des signaux de référence, pourraient tirer leur origine dans des plans de plus hauts indices de MILLER. [54]

Conclusion

Un bilan d'étape s'impose à ce stade. Le développement d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or a d'ores et déjà montré son intérêt pour étudier indépendamment les propriétés optiques et électrochimiques des nanoparticules d'or à l'état chimisorbé. Une étape supplémentaire peut donc être franchie en s'intéressant désormais au couplage entre le signal plasmonique des nanoparticules d'or et son activité électrochimique. Les caractérisations électrochimiques à l'échelle des nanoparticules chimisorbées ont parfois montré leurs limites. Peut-être que l'apport de la composante optique apportera une lecture plus résolue des phénomènes électrochimiques advenant à la surface de ces nano-objets ?

Annexes - Chapitre II

Analyses statistiques des échantillons de nanobipyramides et de nanobâtonnets par microscopie électronique en transmission

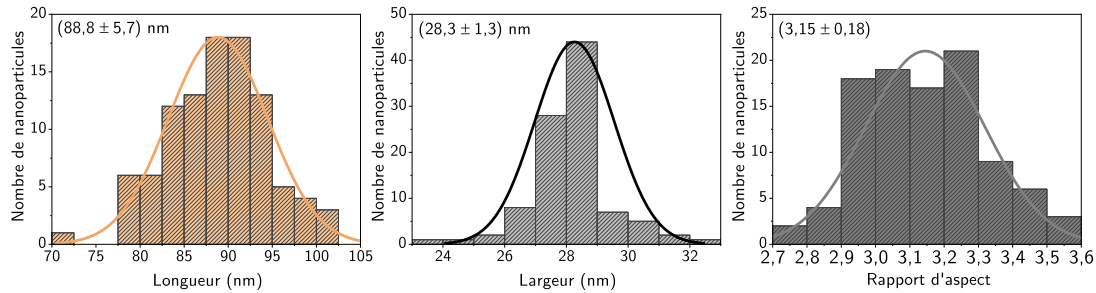


FIGURE II.39 – Analyse statistique d'un échantillon de nanobipyramides synthétisées. Distributions en longueur, en largeur et en rapport de forme à 1σ à partir des mesures sur des images de microscopie électronique en transmission. Population $N = 100$ nanoparticules.

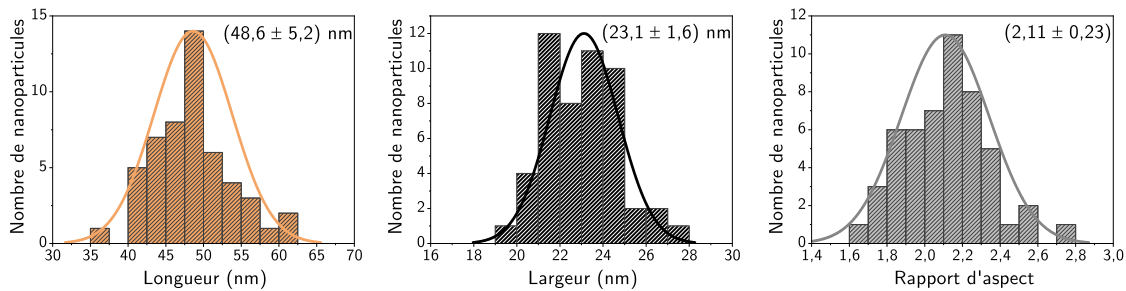


FIGURE II.40 – Analyse statistique d'un échantillon de nanobâtonnets synthétisés. Distributions en longueur, en largeur et en rapport de forme à 1σ à partir des mesures sur des images de microscopie électronique en transmission. Population $N = 51$ nanoparticules.

Détermination des indices de MILLER moyens pour une face de nanobipyramide à partir d'observations en microscopie électronique en transmission

Indices de MILLER moyens $\{hkl\}$	Angle α' (°)	Angle apparent θ (°)
{111}	54,74	117,9
{112}	35,26	79,5
{113}	25,24	58,0
{114}	19,47	45,1
{115}	15,79	36,8
{116}	13,26	31,0
{117}	11,42	26,7
{118}	10,03	23,5
{119}	8,93	20,9

TABLEAU II.6 – Corrélation entre les indices de MILLER moyens $\{hkl\}$ décrivant une face d'une nanopyramide et l'angle apparent de l'extrémité θ mesuré par microscopie électronique en transmission. L'angle α' a été déterminé graphiquement à l'aide du logiciel VESTA[®] via le tracé du plan $\{110\}$ définissant l'axe longitudinal $[110]$ et du plan $\{hkl\}$.

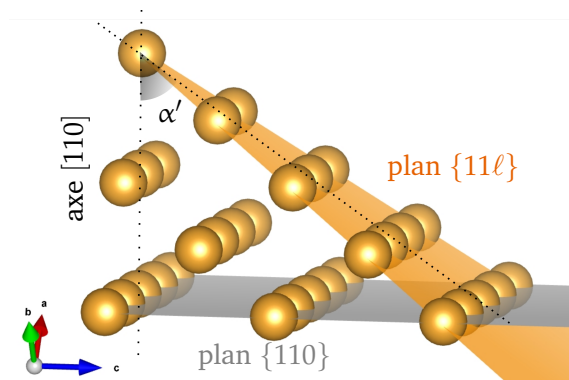


FIGURE II.41 – Mesure de l'angle α' défini par le plan $\{11\ell\}$ et l'axe longitudinal $[110]$. L'angle α' a été déterminé graphiquement à l'aide du logiciel VESTA[®] via le tracé du plan $\{110\}$ définissant l'axe longitudinal $[110]$ et du plan $\{hkl\}$.

Composition relative en éléments des nanobipyramides d'or étudiées par XPS

Échantillons	Composition relative (%)			
	Au	Ag	Br	N
AuNBP - CTAB lavées	76,6	13,6	6,3	3,5
AuNBP - citrate lavées	54,1	8,1	-	37,8*

TABLEAU II.7 – Composition relative en éléments or Au, argent Ag, brome Br et azote N de différents échantillons de nanobipyramides étudiées par spectrométrie photoélectronique X. (a) Nanobipyramides stabilisées dans le CTAB déposées sur substrat de silicium et lavées à l'éthanol pour éliminer le CTAB. (b) Nanobipyramides citratées greffées sur substrat d'oxyde d'indium-étain. Le signal de l'azote (*) dans ce cas n'est pas représentatif de l'ion ammonium puisque la fonctionnalisation du substrat intègre des groupements éthylènediamine.

Effet du changement d'agent stabilisant sur la morphologie des nanobipyramides et des nanobâtonnets

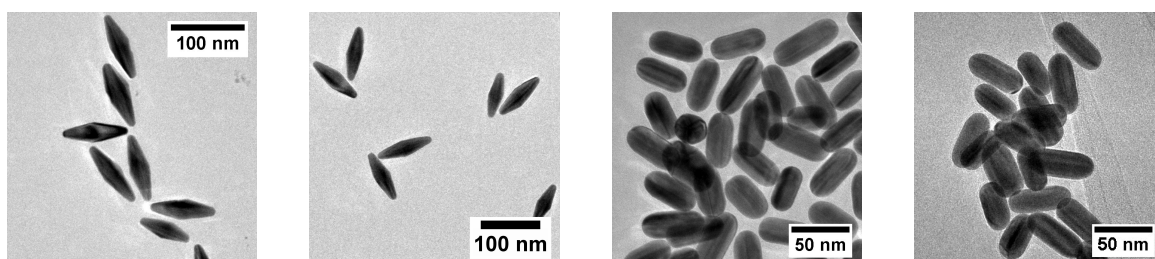


FIGURE II.42 – Images de microscopie électronique en transmission de nanobipyramides stabilisées par du CTAB (a) et du citrate de sodium (b) et de nanobâtonnets stabilisés par du CTAB (c) et du citrate de sodium (d).

Guide de survie en spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, aussi appelée *X-Ray photoelectron spectroscopy* (XPS) en anglais, est une technique expérimentale non destructive donnant accès la composition atomique en surface d'un matériau, c'est-à-dire sur une profondeur allant de 0,5 à 10 nm environ.

Principe. Un matériau sous ultra-vide ($P < 10^{-8}$ Pa) est soumis à une irradiation photonique de rayons X monochromatiques d'énergie $h\nu$, par exemple des photons issus de la raie $K\alpha$ de l'aluminium ou du magnésium. L'interaction des photons X avec la matière est à l'origine de l'émission d'électrons de cœur des atomes à la surface de l'échantillon. Éjectés de l'échantillon, leur énergie cinétique est mesurée par un spectromètre, afin de pouvoir identifier la nature des atomes présents : en effet, par conservation de l'énergie,

$$h\nu = \mathcal{E}_l + \mathcal{E}_c \quad \text{soit encore} \quad \mathcal{E}_l = h\nu - \mathcal{E}_c \quad (\text{II.10})$$

où \mathcal{E}_l et \mathcal{E}_c désignent respectivement l'énergie de liaison, aussi appelée *Binding Energy* en anglais, et l'énergie cinétique de l'électron émis. L'énergie de liaison, qui quantifie la variation de l'énergie électronique du système atomique avant et après émission d'un électron de cœur, est spécifique de chaque élément chimique : d'après le théorème de KOOPMANS, l'énergie de liaison est, en première approximation, assimilable à l'énergie de l'orbitale monoélectronique dont l'électron émis est issu. [FIGURE II.43 (a)] Il en résulte un spectre de photoélectrons traduisant l'énergie de liaison associée à chaque électron collecté. [FIGURE II.43 (b)]

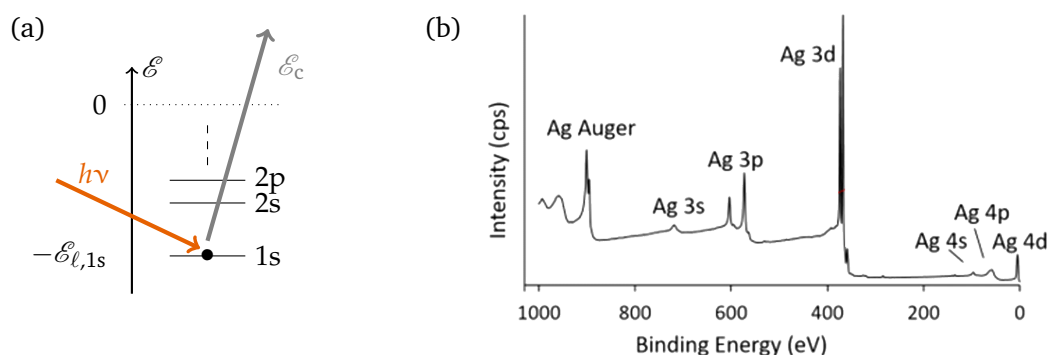


FIGURE II.43 – Principe de spectrométrie photoélectronique X. (a) Principe de l'émission de photoélectrons sous irradiation X. (b) Spectre de photoélectrons de survol d'un échantillon d'argent métallique. La nature des éléments et des niveaux électroniques dont sont issus les électrons sont indiqués pour chaque pic. Figure issue de [59].

Interprétation qualitative des spectres de photoélectrons. Les spectres de photoélectrons X ne présentent pas de pics uniques et fins. En pratique, l'énergie de liaison déterminée expérimentalement à partir de l'énergie cinétique diffère de l'énergie orbitalaire, du fait par exemple de la création d'un trou dans la structure électronique ou encore de l'interaction de l'électron émis avec la matière avant d'être éjecté hors du matériau : l'énergie cinétique est donc réduite ce qui se traduit par une énergie de liaison surestimée. De même, à l'échelle d'un signal, peuvent apparaître des multiplets, comme pour Ag 3d, dont l'origine relève du couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence de l'état électronique initial. Enfin, pour un même élément chimique, des signaux peuvent présenter une légère amplitude de déplacement en termes d'énergie de liaison : cet effet peut être dû à l'environnement chimique de l'atome sondé et permet donc de remonter à son état d'oxydation et à son environnement direct.

Interprétation quantitative des spectres de photoélectrons. Si, d'un point de vue qualitatif, on retient le critère d'une fraction molaire de 0,1 % en un élément pour qu'il puisse être détecté en spectrométrie de photoélectrons, une analyse quantitative pertinente nécessite des compositions généralement supérieures à 5 % et fait appel à des modèles complexes. Ce constat découle du fait que les spectres hautement résolus nécessitent des énergies plus faibles dont à des électrons moins nombreux. Qui plus est, les électrons collectés n'offrent pas une réponse représentative du matériau sur toute la profondeur sondée dans la mesure où les atomes de surface contribuent davantage au signal que les atomes en profondeur. Aussi, les estimations en termes de composition relative présentent des incertitudes de l'ordre de 5 à 10 %, avec une incertitude d'autant plus grande que l'élément est peu présent dans l'échantillon. [59, 60]

Cellule spectroélectrochimique

La cellule spectroélectrochimique a été développée conjointement avec le service d'Ingénierie mécanique de l'École Normale Supérieure de Lyon auprès d'Olivier RAZEBASSIA en s'inspirant des travaux de MULVANEY *et coll.* [FIGURE II.44]. [61]

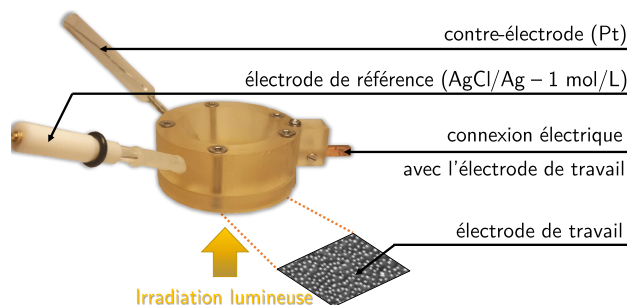


FIGURE II.44 – Cellule électrochimique développée pour la caractérisation et l'utilisation des électrodes modifiées à des fins analytiques et applicatives. Les ouvertures supérieures et inférieures permettent d'assurer une mesure optique ou une irradiation sur un châssis de microscope en parallèle d'un contrôle électrochimique.

Structure de la cellule spectroélectrochimique. La cellule a été imprimée tridimensionnellement en résine composite résistante à la plupart des solvants organiques. Elle comporte deux parties, entre lesquelles s'insère l'électrode modifiée. La partie inférieure, partiellement ouverte pour permettre le passage de la lumière, sert de support à l'électrode. La partie supérieure, quant à elle, assure l'étanchéité entre l'électrode et la solution qu'elle contient ainsi que le contact électrique avec l'électrode de travail en ITO : un bras en cuivre vient en effet entrer en contact avec le substrat conducteur pour permettre la connexion par le côté avec le potentiostat. Deux sections tubulaires dans le matériau massif supérieur permettent, quant à elles, l'insertion de l'électrode de référence et de la contre-électrode dans la solution. La cellule électrochimique permet une irradiation ou une mesure optique ainsi qu'une mesure électrochimique sur une surface de l'ordre de 2 cm².

Évaluation de la qualité de mesure électrochimique. La qualité de la mesure de la mesure électrochimique sur la cellule spectroélectrochimique a été évaluée en étudiant la réduction des ions ferricyanure sur une électrode d'ITO non modifiée. Les voltampérogrammes acquis à différentes vitesses de balayage [FIGURE II.45 (a)] permettent bien de retrouver le comportement attendu d'un système réversible pour le couple ferricyanure/ferrocyanure, comme en témoigne d'ailleurs l'écart des potentiels de pic avec la

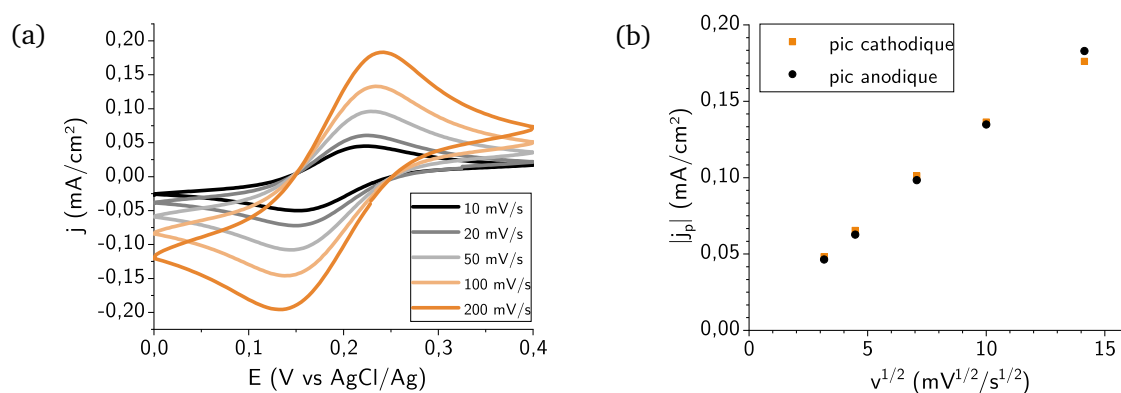


FIGURE II.45 – Acquisition voltampérométrique sur le système de référence ferricyanure de potassium avec la cellule électrochimique sur une électrode non modifiée en oxyde d'indium-étain (ITO). (a) Voltampérogrammes acquis à différentes vitesses de balayage. (b) Évolution des potentiels de pic anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Conditions opératoires : $[K_3Fe(CN)_6] = 1,00 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, électrolyte support $[KNO_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

vitesse de balayage. La dépendance diffusive de la réponse en courant a été également éprouvée en FIGURE II.45 (b).

Énergie surfacique de différentes faces cristallines de l'or déterminée par théorie de la fonctionnelle de la densité

Indices de MILLER de surface $\{h k \ell\}$	Énergie de surface $\sigma_{\{h k \ell\}}$	
	(J · m ⁻²)	(eV · Å ⁻²)
{111}	0,71	0,044
{322}	0,75	0,047
{332}	0,75	0,047
{221}	0,78	0,049
{211}	0,82	0,051
{331}	0,83	0,052
{321}	0,85	0,053
{100}	0,86	0,054
{311}	0,87	0,054
{310}	0,91	0,057
{210}	0,91	0,057
{110}	0,91	0,057
{320}	0,91	0,057

TABLEAU II.8 – Énergie de surface de faces cristallines d'or définies par leur indice de MILLER $\{h k \ell\}$. L'énergie de surface $\sigma_{\{h k \ell\}}$ est déterminée par théorie de la fonctionnelle de la densité selon $\sigma_{\{h k \ell\}} = \frac{E_{\text{slab}}^{\{h k \ell\}} - E_{\text{bulk}} n_{\text{slab}}}{2 \mathcal{A}_{\text{slab}}}$ où $E_{\text{slab}}^{\{h k \ell\}}$ désigne l'énergie du *slab* $\{h k \ell\}$, E_{bulk} l'énergie par atome d'or dans le volume, n_{slab} le nombre d'atomes dans le *slab* et $\mathcal{A}_{\text{slab}}$ l'aire de la surface. Tableau issu de [55].

Références bibliographiques - Chapitre II

- [1] I. Saldan, O. Dobrovetska, L. Sus, O. Makota, O. Pereviznyk, O. Kuntzy, O. Reshetnyak, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2018**, *22*, 637.
- [2] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 5114.
- [3] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, K.-P. Martinek, *Nature* **2000**, *407*, 691.
- [4] M. Loos, *Nanoscience and Nanotechnology*, Elsevier **2015**.
- [5] L. B. Hunt, *Gold Bulletin* **1976**, *9*, 134.
- [6] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145.
- [7] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55.
- [8] G. Frens, *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20.
- [9] P. Zhao, N. Li, D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 638.
- [10] J. W. Slot, H. J. Geuze, *European journal of cell biology* **1985**, *38*, 87.
- [11] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chemical Communications* **1994**.
- [12] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847.
- [13] V. K. L. Mer, *Industrial & Engineering Chemistry* **1952**, *44*, 1270.
- [14] J. Polte, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809.
- [15] M. Wuithschick, A. Birnbaum, S. Witte, M. Sztucki, U. Vainio, N. Pinna, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, J. Polte, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7052.
- [16] N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *Langmuir* **2011**, *27*, 11098.
- [17] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 7007.
- [18] D. Chateau, A. Desert, F. Lerouge, G. Landaburu, S. Santucci, S. Parola, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 39068.
- [19] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22192.
- [20] D. Chateau, A. Liotta, F. Vadcard, J. R. G. Navarro, F. Chaput, J. Lermé, F. Lerouge, S. Parola, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1934.
- [21] M. J. Walsh, S. J. Barrow, W. Tong, A. M. Funston, J. Etheridge, *ACS Nano* **2015**, *9*, 715.
- [22] L. M. Liz-Marzán, M. Grzelczak, *Science* **2017**, *356*, 1120.
- [23] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 13857.
- [24] J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 571.
- [25] C. J. Orendorff, C. J. Murphy, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3990.
- [26] J. Burgin, I. Florea, J. Majimel, A. Dobri, O. Ersen, M. Tréguer-Delapierre, *Nanoscale* **2012**, *4*, 1299.
- [27] T. T. Tran, X. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 3638.
- [28] J.-H. Lee, K. J. Gibson, G. Chen, Y. Weizmann, *Nature Communications* **2015**, *6*, 7571.
- [29] S. K. Meena, F. Lerouge, P. Baldeck, C. Andraud, M. Garavelli, S. Parola, M. Sulpizi, I. Rivalta, *Nanoscale* **2021**, *13*, 15292.
- [30] T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir* **2004**, *20*, 6414.

- [31] J. R. G. Navarro, D. Manchon, F. Lerouge, E. Cottancin, J. Lermé, C. Bonnet, F. Chaput, A. Mosset, M. Pellarin, S. Parola, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 145707.
- [32] A. Sánchez-Iglesias, N. Winckelmans, T. Altantzis, S. Bals, M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzán, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 107.
- [33] J. Gubicza, J. L. Lábár, L. M. Quynh, N. H. Nam, N. H. Luong, *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *138*, 449.
- [34] H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Hayashi, A. Shibasaki, X. Li, K. Murakoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 14162.
- [35] J.-M. Rye, C. Bonnet, F. Lerouge, M. Pellarin, J. Lermé, S. Parola, E. Cottancin, *Nanoscale* **2018**, *10*, 16094.
- [36] J. G. Mehtala, D. Y. Zemlyanov, J. P. Max, N. Kadasala, S. Zhao, A. Wei, *Langmuir* **2014**, *30*, 13727.
- [37] J.-M. Rye, *Spatial Modulation Spectroscopy Of Single Nano-Objects In A Liquid Environment For Biosensing Applications*, These de doctorat, Lyon **2017**.
- [38] T. Makiabadi, A. Bouvrée, V. Le Nader, H. Terrisse, G. Louarn, *Plasmonics* **2010**, *5*, 21.
- [39] C. A. Goss, D. H. Charych, M. Majda, *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 85.
- [40] D. Dickertmann, J. W. Schultze, K. J. Vetter, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *55*, 429.
- [41] A. Sukeri, M. Bertotti, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, *29*, 226.
- [42] C. Jeyabharathi, P. Ahrens, U. Hasse, F. Scholz, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, *20*, 3025.
- [43] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1662.
- [44] L. D. Burke, P. F. Nugent, *Gold Bulletin* **1997**, *30*, 43.
- [45] S. Cherevko, A. A. Topalov, A. R. Zeradjanin, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *RSC Advances* **2013**, *3*, 16516.
- [46] B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *339*, 123.
- [47] G. Tremiliosi-Filho, L. H. Dall'Antonia, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578*, 1.
- [48] P. Rodriguez, M. T. M. Koper, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 13583.
- [49] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *228*, 429.
- [50] B. E. Conway, *Progress in Surface Science* **1995**, *49*, 331.
- [51] H. S. Toh, R. G. Compton, *Chemical Science* **2015**, *6*, 5053.
- [52] S. Hebié, L. Cornu, T. W. Napporn, J. Rousseau, B. K. Kokoh, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 9872.
- [53] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, Springer **2000**.
- [54] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 2256.
- [55] R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, W. Sun, K. A. Persson, S. P. Ong, *Scientific Data* **2016**, *3*, 160080.
- [56] S. Hebié, Y. Holade, K. Servat, B. K. Kokoh, T. W. Napporn, *Electrochemical Reactivity at Free and Supported Gold Nanocatalysts Surface*, InTech **2016**.
- [57] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1765.

- [58] J. Perezjuste, I. Pastorizasantos, L. Lizmarzan, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1870.
- [59] F. A. Stevie, C. L. Donley, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2020**, 38, 063204.
- [60] G. Hollinger, *Techniques de l'ingénieur* **1986**, 1, 21.
- [61] C. Novo, A. M. Funston, A. K. Gooding, P. Mulvaney, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 14664.

CHAPITRE III.

Modulations électrochimiques des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or

PARTIE 1. Spectroélectrochimie plasmonique sur les électrodes modifiées macroscopiques

Si la littérature renferme quelques exemples de suivi spectroélectrochimique sur des nanoparticules d'or, ces études sont pour la plupart limitées à l'échelle de la nanoparticule unique. [1–3] Ce constat, étonnant du fait de la complexité des dispositifs optiques nécessaires, découle de la difficulté à développer des électrodes modifiées suffisamment denses en nanoparticules dont la réponse optique est caractéristique de nanoparticules indépendantes. Puisque de telles électrodes sont désormais accessibles au regard des résultats présentés dans le chapitre II, une étude macroscopique couplée est donc envisageable à l'échelle d'un nombre conséquent de nano-objets. L'objectif recherché est ainsi d'accéder à une signature statistique représentative et de s'affranchir de la variabilité que mettent en évidence les analyses à l'échelle d'objets individuels. [3]

Deux approches complémentaires ont été suivies pour mettre en évidence et caractériser le couplage entre les phénomènes plasmoniques et les propriétés électrochimiques des nanoparticules d'or : l'approche potentiostatique et l'approche voltampérométrique. Nous nous proposons de présenter dans ce qui suit les apports et les conclusions de chacune d'entre elles.

A. Modulation de la résonance plasmonique en régime potentiostatique

Une première approche consiste à acquérir la réponse plasmonique des nanoparticules d'or en régime potentiostatique, c'est-à-dire lorsqu'elles sont soumises à un potentiel constant au cours du temps.

1. Dispositif expérimental de microspectroscopie électrochimique

Le dispositif expérimental de microspectroscopie mis en place est adapté à la cellule spectroélectrochimique conçue spécifiquement pour cet usage [FIGURE III.1]. La cellule est montée sur la platine d'un microscope inversé permettant une illumination de l'échantillon par le haut et une analyse de la lumière transmise collectée par l'objectif. Un potentiostat est relié à l'électrode modifiée, à une électrode AgCl/Ag et à un fil de platine qui jouent respectivement le rôle d'électrode de travail, d'électrode de référence et de contre-électrode. La mesure de densité optique est réalisée en comparant le signal transmis sur l'électrode modifiée et le signal transmis sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain nue.

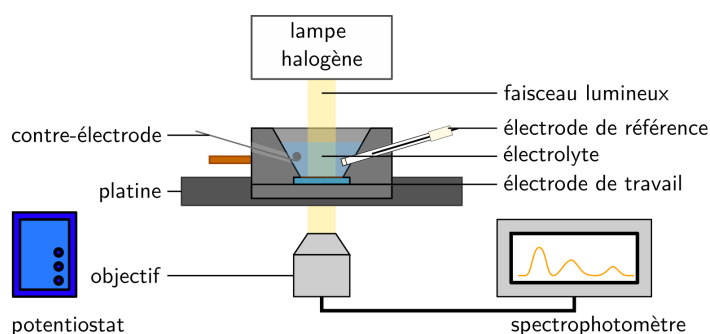


FIGURE III.1 – Dispositif de microspectroscopie électrochimique. La cellule spectroélectrochimique est montée sur une platine de microscope inversé. L'illumination en lumière blanche de l'échantillon par le dessus permet une mesure de densité optique via une analyse spectrale de la lumière transmise collectée par l'objectif.

La difficulté à automatiser l'acquisition des spectres des nanoparticules chimisorbées au cours du temps nous a conduit à privilégier une modulation du potentiel pas à pas via une méthode potentiostatique. De telles mesures permettent en outre d'appréhender le comportement optique des nanoparticules d'or sous contrôle de potentiel sur le temps long donc *a priori* en régime stationnaire, une fois l'équilibre électrochimique atteint.

2. Mise en évidence de la modulation plasmonique sous contrôle potentiostatique

Les réponses optiques d'électrodes modifiées à base de nanosphères et de nanobipyramides d'or ont été étudiées en solution aqueuse de nitrate de potassium dans une gamme de potentiel autour du potentiel d'équilibre du système, noté $E_{\text{éq}}$, par pas de $\Delta E = 0,1$ V. Les spectres d'extinction acquis à différents potentiels pour deux échantillons représentatifs ont été rassemblés sur la FIGURE III.2.

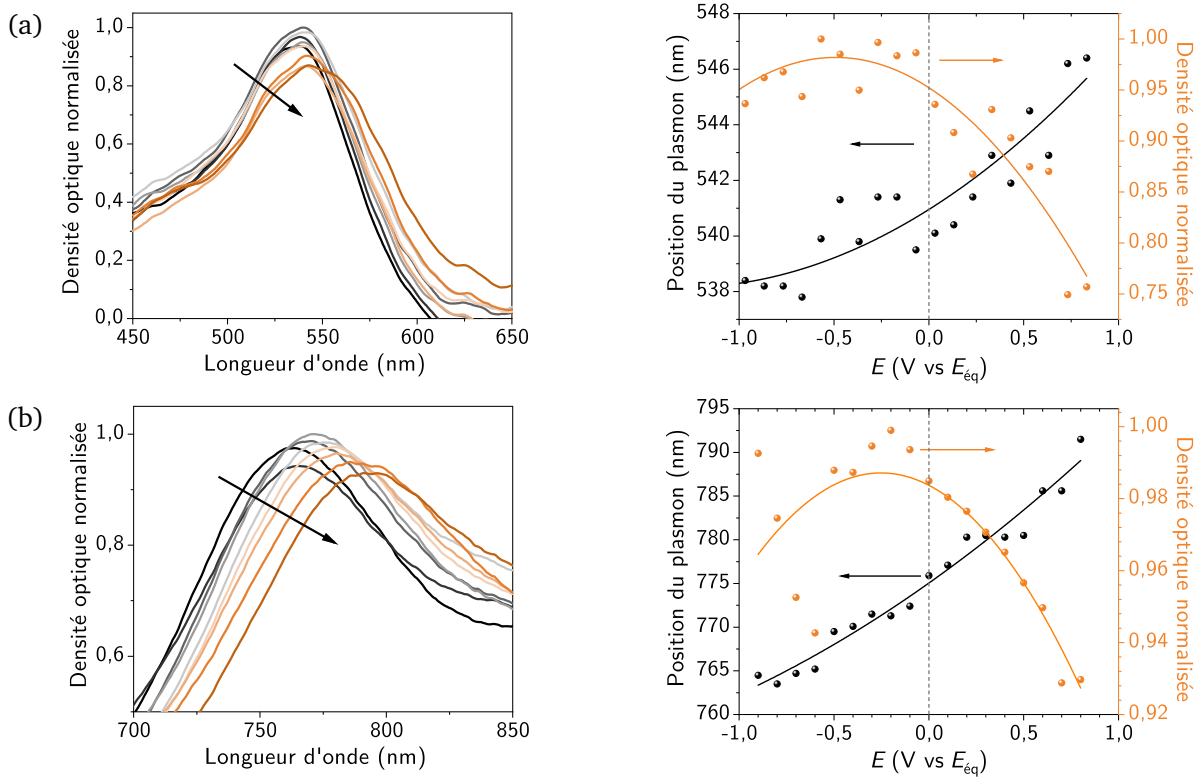


FIGURE III.2 – Spectres d'extinction enregistrés après application d'un potentiel E constant sur des électrodes modifiées à base de nanosphères (a) et de nanobipyramides d'or (b) et évolution de la position du plasmon et de la densité optique normalisée en fonction du potentiel appliqué E . Conditions opératoires : solution électrolytique de nitrate de potassium KNO_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour chaque électrode, les spectres ont été lissés et normalisés relativement au spectre d'intensité maximale pour quantifier relativement l'amortissement des propriétés d'extinction des nanoparticules d'or en fonction du potentiel. Les flèches traduisent l'évolution des spectres lorsque le potentiel d'électrode est modulé de $E_1 = E_{\text{éq}} - 1 \text{ V}$ à $E_2 = E_{\text{éq}} + 1 \text{ V}$ par pas de $\Delta E = 0,1 \text{ V}$. Seul un pas sur deux a été présenté sur la figure. Les données de la position en longueur d'onde du plasmon principal ainsi que de la densité optique maximale normalisée ont été également extraites de chaque spectre et les courbes de tendance tracées.

Quelle que soit la nature des nanoparticules, l'analyse des spectres d'extinction [FIGURE III.2 (a) et (b)] révèle un décalage vers le rouge pour des potentiels supérieurs au potentiel d'équilibre et un comportement équivalent vers le bleu pour des potentiels inférieurs. Ce comportement est fidèle aux observations décrites dans la littérature à l'échelle de nanoparticules uniques. L'amplitude de déplacement de la bande plasmonique reste en revanche fortement corrélée au type de nanoparticule sondée, puisqu'elle n'est que de l'ordre de $\Delta\lambda \approx 8 \text{ nm}$ pour les nanosphères contre $\Delta\lambda \approx 25 \text{ nm}$ pour les nanobipyramides pour une polarisation $\Delta E \approx 2 \text{ V}$. Ce résultat est en accord avec la forte influence de l'environnement de la pointe des nanobipyramides sur la position du plasmon longitudinal, contrairement à la faible modulabilité du plasmon des nanosphères d'or. En parallèle, l'intensité maximale d'extinction des nanoparticules a été suivie en fonction du potentiel E appliqué [FIGURE III.2 (a) et (b)]. Malgré une résolution assez faible notamment en ce qui concerne les nanosphères d'or, une nette diminution des propriétés d'extinction des nanoparticules est observée au début du domaine d'oxydation de l'or pour $E > E_{\text{éq}} + 0,7 \text{ V}$. Cet affaiblissement peut atteindre 7 % de l'intensité d'extinction

maximale pour les nanobipyramides et près de 25 % pour les nanosphères pour $E \approx E_{\text{éq}} + 0,8 \text{ V}$. Si le phénomène d'oxydation de l'or peut être *a priori* lié aux comportements observés aux potentiels anodiques élevés, rien ne permet à ce stade d'expliquer le déplacement de la bande plasmonique et ses variations d'intensité pour les potentiels cathodiques autour du potentiel d'équilibre.

L'approche potentiostatique ne permet pas d'aller plus loin dans l'interprétation : le courant enregistré au cours du temps lors de l'expérience de chronoampérométrie est en effet difficile à analyser et ne permet donc pas de remonter finement aux phénomènes électrochimiques qui interviennent à chaque valeur de potentiel E . Seul un raisonnement s'appuyant sur une courbe de voltampérométrie cyclique acquise en amont de la mesure spectroscopique permettrait, par comparaison, de corrélérer les caractérisations optiques aux événements électrochimiques ayant lieu à un potentiel donné. En l'état, on peut néanmoins attribuer le décalage plasmonique vers les hautes longueurs ainsi que l'affaiblissement du signal d'extinction observés dans le domaine anodique à la formation d'une couche d'oxydes et d'hydroxydes d'or. Le déplacement vers le bleu, observé en réponse à une polarisation cathodique, peut être imputé, en première hypothèse, à une combinaison de phénomènes d'adsorption/désorption et de réduction du dioxygène dissous sur la surface d'or. Cette dernière attribution n'a pourtant pas pu être confirmée expérimentalement car le dispositif expérimental utilisé ne permet d'étudier les nanoparticules en milieu désaéré.

Devant la difficulté d'interprétation des phénomènes dans le domaine cathodique, les études ultérieures ont été systématiquement restreintes à une gamme de potentiels compris entre le potentiel de réduction du dioxygène dissous vers $E = 0,4 \text{ V/ERH}$ et le mur d'oxydation du solvant pour $E_{\text{max}} = 2,0 - 2,1 \text{ V/ERH}$. La technique voltampérométrique – c'est-à-dire à balayage linéaire en potentiel – a également été retenue par la suite pour accéder à une lecture en potentiel et en temps des phénomènes électrochimiques ayant lieu à la surface des nanoparticules.

B. Modulation de la résonance plasmonique par voltampérométrie cyclique

1. Dispositif expérimental de spectroélectrochimie à balayage linéaire en potentiel et résultats expérimentaux

Face aux problématiques d'acquisition en continu sous microscope, un dispositif de spectroélectrochimie a été conçu et des électrodes à base de nanoparticules d'or ont été préparées et scellées au sein d'un bouchon permettant également l'introduction de l'électrode de référence et de la contre-électrode [FIGURE III.3]. Les spectres d'extinction des électrodes en question ont été acquis en continu au cours du balayage linéaire en potentiel, à raison d'un spectre toutes les demi-secondes.

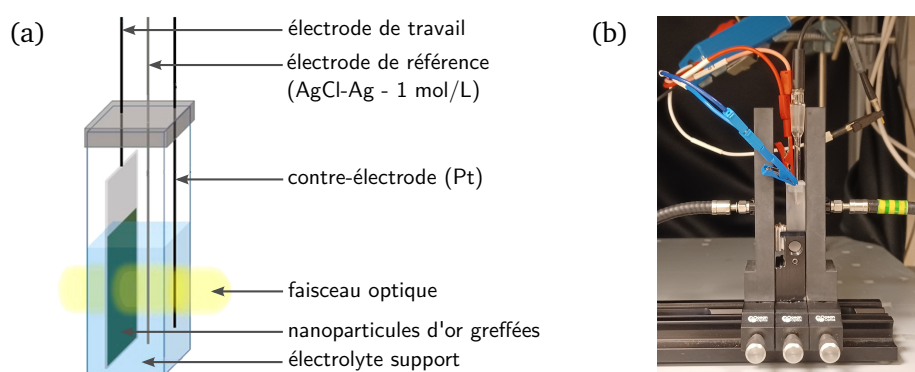


FIGURE III.3 – Dispositif spectroélectrochimique mis en place pour l'étude en continu de réponse spectroscopique des électrodes modifiées sous contrôle de potentiel. Schéma (a) et photographie (b) du dispositif spectroélectrochimique. Les dimensions de l'électrode modifiée ont été adaptées pour être insérée dans une cuve optique en quartz, en parallèle d'une électrode de référence et d'une contre-électrode.

L'évolution des spectres d'extinction des nanoparticules d'or chimisorbées sur substrat d'ITO – nanosphères, nanobâtonnets et nanobipyramides – sous l'effet d'un balayage en potentiel entre 0,5 V/ERH et 2,0 V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ est donnée en FIGURE III.4. Au cours des expériences, le potentiel minimal en réduction $E_{\text{min}} = 0,5 \text{ V/ERH}$ a été retenu pour limiter toute réaction de réduction du dioxygène dissous. Conformément aux observations obtenue en régime potentiostatique, le balayage anodique aboutit à un décalage vers le rouge de la résonance plasmonique, pour toutes les morphologies de nanoparticule. Un décalage analogue vers le bleu est observé au cours du balayage cathodique retour. Le décalage en longueur du plasmon est plus marquée dans le cas des nanobipyramides et des nanobâtonnets que des nanosphères. Sur la plage entre 0,5 V/ERH et 2,0 V/ERH, l'amplitude de modulation n'est que de $\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$ pour les nanosphères [FIGURE III.4 (a)] alors qu'elle est respectivement de $\Delta\lambda = 22 \text{ nm}$ et $\Delta\lambda = 49 \text{ nm}$ pour les nanobâtonnets [FIGURE III.4 (b)] et les nanobipyramides

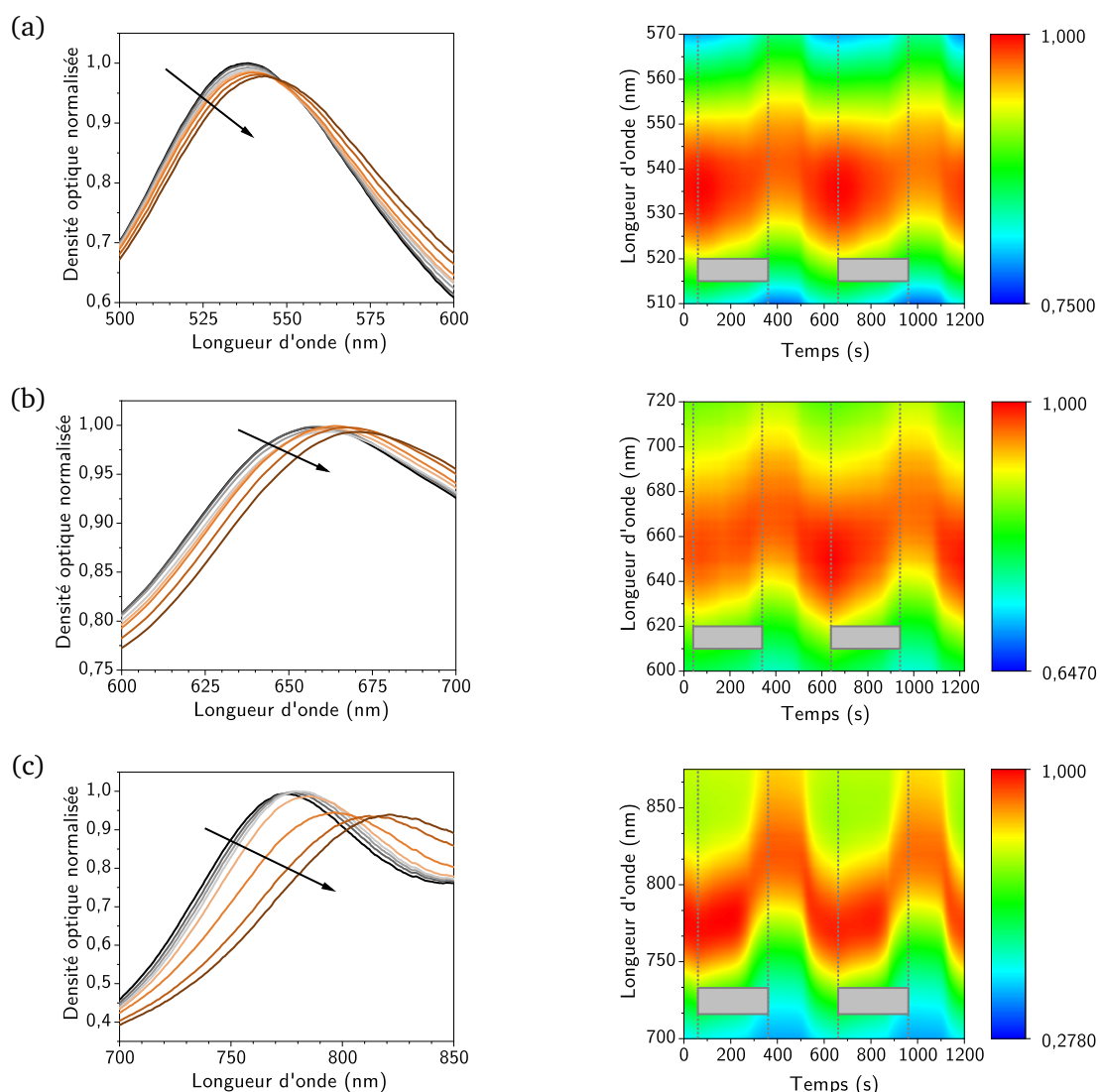


FIGURE III.4 – Spectres d'extinction normalisés enregistrés en cours du temps pour des électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or soumises à un balayage linéaire en potentiel entre 0,5 V/ERH et 2,0 V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en milieu nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (a) Nanosphères d'or. (b) Nanobâtonnets d'or. (c) Nanobipyramides d'or. Les spectres ont été normalisés relativement à l'intensité maximale observée au cours de l'expérience. (À gauche) Spectres acquis au cours du balayage anodique. Les flèches précisent l'évolution des spectres lorsque le potentiel d'électrode est modulé de 0,5 V/ERH à 2,0 V/ERH. (À droite) Évolution continue des spectres au cours des cycles anodiques, matérialisés par un rectangle grisé, et cathodiques.

[FIGURE III.4 (c)]. Le déplacement bathochrome observé dans le domaine anodique va en outre de pair avec une diminution de l'intensité de l'extinction des nanoparticules. Peu marqué dans le cas des nanosphères et des nanobâtonnets, elle l'est davantage dans le cas des nanobipyramides et s'accompagne d'ailleurs d'un élargissement de la bande plasmonique [FIGURE III.4 (c)]. À noter également que la réponse spectroscopique des nanoparticules au cours du balayage cathodique retour n'est pas symétrique au balayage aller. Ce comportement spécifique sera explicité plus en détails dans ce qui suit.

Des expériences similaires de spectroélectrochimie ont été menées avec des nanoparticules en suspension au voisinage d'une grille de platine soumise à une rampe de potentiel anodique identique aux études présentées en FIGURE III.4. À titre d'exemple, l'évolution des propriétés d'extinction d'un échantillon de nanobipyramides en fonction du potentiel est proposé en FIGURE - ANNEXE III.43. Bien qu'on puisse observer également un léger décalage du plasmon dans ces conditions, la modulation plasmonique est désormais irréversible, à l'image de la signature spectroscopique de nanoparticules qui commencent à s'agréger. L'intensité du signal d'extinction décroît progressivement au cours des cycles successifs de voltampérométrie. Il est probable que la polarisation de l'électrode de travail contribue à déstabiliser la double couche électrochimique à la surface des nanoparticules contribuant ainsi à leur agrégation. Le greffage des nanoparticules, en plus d'assurer le contact électrique entre l'oxyde d'indium et d'étain et l'or, permet ainsi d'éviter tout risque de suragrégation sous l'effet de la polarisation électrique. Les observations en microscopie électronique des nanoparticules dont les morphologies restent inchangées avant et après traitement électrochimique, en témoignent d'ailleurs.

Pour les études menées sur des nanobipyramides ou des nanobâtonnets, seul le suivi de la position de la bande plasmonique longitudinale a été effectué, dans la mesure où la résonance transversale, peu intense, n'était souvent pas observable. Le comportement expérimental du plasmon des nanosphères peut néanmoins nous renseigner sur les résultats que l'on aurait pu espérer pour la composante transversale.

La méthode par balayage linéaire en potentiel offre certes une lecture continue et plus fine de la modulation plasmonique que la méthode potentiométrique, mais elle échoue tout autant à corrélérer aisément les données électrochimiques et spectroscopiques collectées au cours du temps. Il a donc été nécessaire de mettre en place un outil de lecture commun rassemblant conjointement les deux informations.

2. Corrélation des données spectroscopiques et des données électrochimiques

Méthodologie de traitement des données. Pour corrélérer les réponses spectroscopiques et électrochimiques à une échelle en potentiel, les données collectées indépendamment ont été traitées par un code Python[®]. La position du maximum d'extinction λ_{\max} des nanoparticules a été extraite pour représenter l'évolution du plasmon en fonction du potentiel. La superposition des données ampérométriques et plasmoniques en fonction du potentiel permet ainsi d'établir des corrélations entre les mesures couplées. La méthodologie de traitement des données est résumée schématiquement en FIGURE III.5.

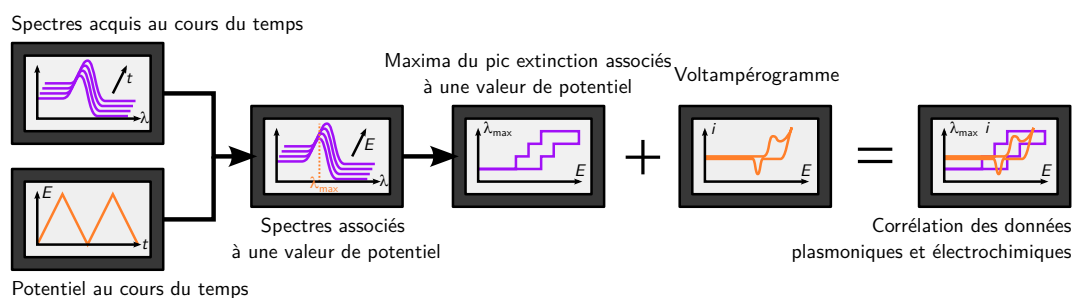


FIGURE III.5 – Traitement des données et accès à la corrélation des données plasmoniques et électrochimiques en fonction du potentiel d'électrode appliqué

Un exemple de corrélation en fonction du potentiel d'électrode est donné en FIGURE III.6 pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides étudiée en solution aqueuse de nitrate de potassium, telle que caractérisée en FIGURE III.4 (c).

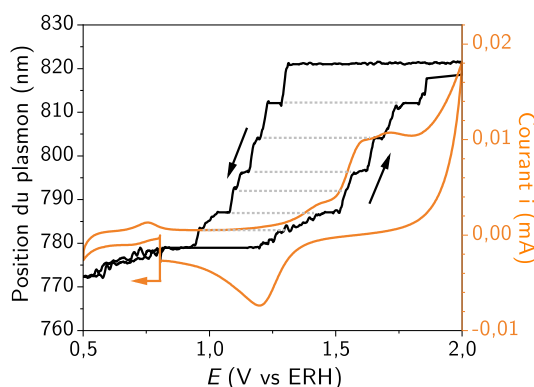


FIGURE III.6 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{\max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides d'or. Illustration pour le premier cycle enregistré lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique entre 0,5 et 2,0 V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium à $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Décalage plasmonique et oxydation de l'or. La superposition des données plasmoniques et ampérométriques FIGURE III.6 dans le domaine anodique entre $E = 0,9 \text{ V/ERH}$ et $E = 2,0 \text{ V/ERH}$ met en évidence une corrélation entre le décalage de la bande plasmonique et l'oxydation de l'or. La position du plasmon n'est modifiée qu'à partir du moment où l'oxydation des nanoparticules est détectée électrochimiquement, c'est-à-dire au-delà de $E = 1,25 \text{ V/ERH}$. Ce résultat vient contredire les conclusions de certaines études de la littérature qui attribuent le décalage de la bande plasmonique vers le rouge à une diminution de la densité électronique au sein de la nanoparticule à hauts potentiels. [4]

Le comportement de la bande plasmonique entre 0,5 et 0,9 V/ERH sera abordé ultérieurement dans la PARTIE 1. D. Nous montrerons notamment que les évolutions du plasmon observées dans ce domaine de potentiel sont liées à la présence d'argent dans certains échantillons.

Comportement hystérétique. La comparaison de l'évolution de la position du plasmon lors du balayage anodique et cathodique permet également d'appuyer l'hypothèse de la contribution des oxydes d'or [FIGURE III.6]. Le phénomène d'hystérésis observé entre le balayage aller et le balayage retour est par ailleurs conforme aux données électrochimiques : l'oxydation de l'or et la réduction des oxydes d'or interviennent dans des domaines de potentiel bien distincts. Si le décalage vers les hautes longueurs d'onde débute dès le début de la formation de l'oxyde d'or à partir de $E = 1,3 \text{ V/ERH}$, il en est de même pour l'évolution du plasmon au cours du balayage retour : le retour du plasmon à son état initial n'intervient qu'à partir du moment où la couche d'oxydes est réduite électrochimiquement, c'est-à-dire en-deçà de $E = 1,3 \text{ V/ERH}$. Aussi, le comportement hystérétique observé découle donc de la réponse électrochimique spécifique de l'or en oxydation et en réduction, dont les domaines de potentiel allant respectivement de $E = 1,3$ à $2,0 \text{ V/ERH}$ et de $E = 1,3$ à $0,9 \text{ V/ERH}$ sont disjoints. Ces résultats viennent ainsi largement appuyer un comportement qui avait déjà été détecté à l'échelle de la nanoparticule unique. [2]

Une modulation plasmonique discontinue. Une lecture fine des données corrélées met en évidence une évolution plasmonique discontinue en fonction du potentiel : la position de la résonance plasmonique est en effet inchangée – à une variation de $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ près, analogue à la résolution du spectrophotomètre – sur des gammes de potentiel de l'ordre de $\Delta E = 50$ à 100 mV . On parlera de paliers plasmoniques pour désigner les positions discrètes que peut prendre le plasmon au cours du balayage

en potentiel et de saut plasmonique lors d'un passage d'un palier à l'autre. Il convient par ailleurs de remarquer les sauts plasmoniques sont corrélés à des événements électrochimiques détectables par des pics ampérométriques sur le voltampérogramme : le pic de courant observé à $E = 1,71$ V/ERH par exemple est associé au saut plasmonique entre les paliers $\lambda_{\max,1} = 804$ nm et $\lambda_{\max,2} = 812$ nm. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est le reflet d'une réponse optique *a priori* propre à chaque nanoparticule individuelle, mesurée à l'échelle d'un nombre conséquent de nano-objets. Tout se passe comme si toutes les nanoparticules d'or répondaient uniformément à la variation de potentiel. La faible polydispersité des suspensions qui ont permis de développer les électrodes modifiées constitue sans doute un des éléments de réponse – sans être le seul – à un comportement plasmonique discontinu à l'échelle d'un échantillon macroscopique.

On peut également déceler que certains sauts plasmoniques, entre autres entre $\lambda = 812$ nm et $\lambda = 814$ nm et entre $\lambda = 814$ nm et $\lambda = 817$ nm, ne sont pas associés à des pics de courant explicitement observable sur le voltampérogramme lors du balayage aller. Ce phénomène est encore plus net dans le cas du balayage retour puisque la position de la résonance plasmonique passe par une multitude de paliers plasmoniques, comme à l'aller, alors que le pic voltampérométrique est unique et non résolu. La corrélation des données spectroscopiques et électrochimiques offre donc une lecture fine des phénomènes localisés à la surface des nanoparticules d'or, plus fine que le permettrait la seule mesure voltampérométrique. Par ailleurs, on pourra noter que les positions du plasmon prises lors des balayages anodique et cathodique sont identiques, jusqu'à revenir à la valeur initiale du plasmon au potentiel d'abandon. Une illustration graphique à l'aide de traits pointillés est d'ailleurs proposée sur la FIGURE III.6. La répétabilité des passages par les différents paliers plasmoniques est assurée expérimentalement à l'échelle de la dizaine de cycles voltampérométriques à de faibles vitesses de balayages. Ce comportement suggère une grande stabilité des nanoparticules vis-à-vis d'une stimulation électrochimique à des potentiels pourtant élevés en oxydation. Cette stabilité a d'ailleurs été confirmée par des observations en microscopie électronique à balayage avant et après caractérisation spectroélectrochimique d'une électrode modifiée, à savoir cinq cycles voltampérométriques entre 0,5 et 2,0 V/ERH à $v = 5$ mV · s⁻¹ [FIGURE III.7]. En revanche, les études ont montré que la stabilité des nanoparticules diminue avec leur taille ou lorsque le courant est plus important, c'est-à-dire pour des fortes vitesses de balayage. Ce constat pourrait s'expliquer par une dissolution partielle de l'or au cours des cycles voltampérométriques, qui serait d'autant plus marquée que la charge circulée est importante ou que la proportion d'or dissoute est importante au regard de la taille des nano-objets [ENCART III.1 & FIGURE III.14].

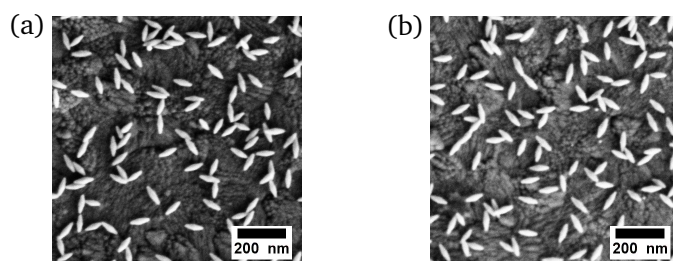


FIGURE III.7 – Images de microscopie à balayage d'une électrode multifonctionnelle à base de nanopyramides d'or (a) avant et (b) après traitement électrochimique. Le traitement électrochimique consiste en cinq cycles voltampérométriques entre 0,5 et 2,0 V/ERH à $v = 5$ mV · s⁻¹.

Nature des événements électrochimiques mis en jeu. Pour comprendre l'origine du déplacement discontinu de la bande plasmon, nous avons cherché à identifier la nature des événements chimiques et électrochimiques induits par les balayages en tension, tant anodique que cathodique. Ces événements sont *a priori* liés à l'état de surface des nanoparticules d'or, qui peut être impacté différemment en fonction du potentiel appliqué. L'allure des pics de courant observée sur le voltampérogramme [FIGURE III.6] n'est pas sans rappeler les signatures caractéristiques de l'oxydation des faces cristallines exposées à la surface de l'or, abordées dans le chapitre II. La formation de l'oxyde pourrait intervenir sélective-

ment, en fonction du potentiel, à la verticale (c'est-à-dire en profondeur) des différentes surfaces cristallines d'énergies différentes. D'autres effets peuvent également entrer en jeu, comme la présence de molécules de tensioactif à la surface qui bloqueraient la croissance de la couche d'oxyde avant leur désorption. L'effet de l'épaisseur de la couche d'oxydes, dont la croissance serait cinétiquement contrôlée par le potentiel appliqué ou par le temps d'oxydation, constitue une autre hypothèse à envisager. Enfin, il faut également prendre en considération la composition métallique de certaines nanoparticules, qui intègrent notamment de l'argent, pouvant également influencer la réponse électrochimique.

Pour résumer, on retiendra donc différentes hypothèses pour expliquer l'allure discontinue de la position du plasmon de surface en fonction du potentiel appliqué, à savoir

- la contribution des faces cristallines, favorisant une croissance d'oxydes d'or localisée selon leur nature et le potentiel appliqué ;
- la contribution de la désorption d'agents tensioactifs, libérant l'accès à la surface d'or pouvant ainsi être oxydée ;
- la contribution de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'or, dont la croissance peut être contrôlée par le potentiel appliqué ou par le temps de polarisation ;
- la contribution de double-couche électrochimique à la surface des nanoparticules d'or ;
- la contribution de la composition métallique et de l'oxyde de la nanoparticule, en particulier le rôle de l'argent et la nature de la forme oxydée de l'or.

Des expériences complémentaires ont donc été réalisées pour confirmer et infirmer ces différentes hypothèses, tout en sachant que certaines peuvent *a priori* être vraie conjointement. En ce qui concerne les paramètres voltampérométriques, il s'agit notamment d'évaluer l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la modulation fine de la position du plasmon.

3. Influence des paramètres voltampérométriques et des conditions opératoires sur la modulation plasmonique

Différents paramètres expérimentaux, qu'ils soient liés aux nano-objets eux-mêmes, à leur environnement ou aux conditions d'acquisition, peuvent agir sur la modulation du plasmon [FIGURE III.8] :

- la géométrie et la taille des nanoparticules d'or ;
- la nature du milieu électrolytique, en particulier du pH et de la concentration en électrolyte ;
- le temps caractéristique de polarisation Δt_p de l'électrode, modulé par la vitesse de balayage v ;
- le potentiel de polarisation maximal E_{max} atteint en oxydation.

Les différents paramètres en question ont été éprouvés expérimentalement pour conclure sur la validité des hypothèses pouvant expliquer le comportement plasmonique sous contrôle de potentiel.

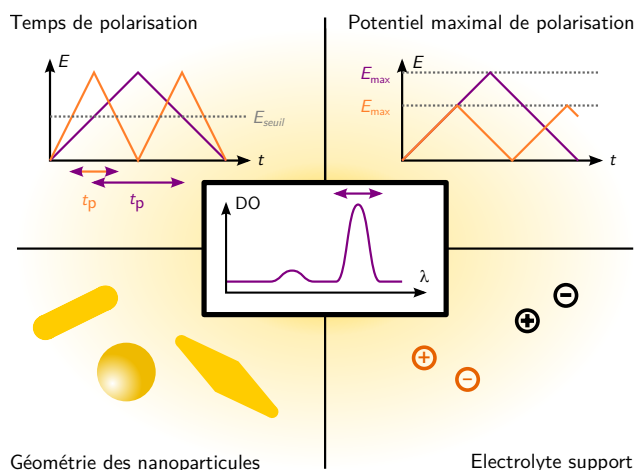


FIGURE III.8 – Paramètres à prendre en compte pour expliquer la modulation de la bande plasmonique en fonction du potentiel

Les expériences permettant d'évaluer l'effet des différents paramètres sur la modulation plasmonique ont été répétées à plusieurs reprises. Seuls les résultats reproductibles sont discutés dans ce qui suit.

a. Influence de la géométrie et de la taille des nanoparticules d'or

La modulation plasmonique dépend fortement de la nature et de la taille des nanoparticules d'or soumises au contrôle de potentiel.

Influence de la géométrie des nanoparticules. Une illustration du comportement plasmonique de nanosphères, de nanobâtonnets et de nanobipyramides est donnée en FIGURE III.9. Les déplacements de la position du plasmon se font vers le rouge en oxydation et vers le bleu en réduction, pour toutes les morphologies étudiées. Par contre, l'amplitude de la modulation diffère profondément d'un système nanoparticulaire à l'autre. Dans le cas des nanosphères, le maximum d'extinction se déplace de $\lambda = 538 \text{ nm}$ à $\lambda = 544 \text{ nm}$ sur la gamme de potentiel $E = 0,9 - 2,0 \text{ V/ERH}$, soit une amplitude maximale $\Delta\lambda_{\text{AuNS}} = 6 \text{ nm}$. Ce déplacement est beaucoup plus important pour les nanobâtonnets et pour les nanobipyramides avec respectivement $\Delta\lambda_{\text{AuNB}} = 15 \text{ nm}$ ($\lambda = 660 - 675 \text{ nm}$) et $\Delta\lambda_{\text{AuNBP}} = 41 \text{ nm}$ ($\lambda = 779 - 820 \text{ nm}$). En ce qui concerne la résonance transversale, lorsqu'elle est observable expérimentalement, les déplacements sont de l'ordre de ce qui a pu être observé pour les nanosphères, c'est-à-dire d'environ $\Delta\lambda \approx 5 \text{ nm}$. Ce constat légitime le fait que la modulation plasmonique de la bande transversale puisse être par la suite approchée par le comportement d'une nanosphère.

Une réponse amplifiée pour des objets anisotropes se justifie par la sensibilité de la résonance longitudinale à des modifications locales, même minimales, de leur géométrie ou de leur environnement. Dans le cas présent, les effets sont *a priori* cumulatifs : l'oxydation en surface de la nanoparticule modifie à la fois l'environnement de la nanoparticule, désormais entourée d'une coquille d'oxydes d'or, ainsi que les dimensions de l'objet métallique de cœur. Une oxydation d'épaisseur uniforme sur tout l'objet aboutirait en effet à la modification du rapport de forme dans le cas des nanobâtonnets ou des nanobipyramides et donc de leur réponse optique. À ce titre, les nanobâtonnets présentent donc des caractéristiques intermédiaires entre les nanosphères et les nanobipyramides du fait d'une sensibilité moindre à l'environnement et au changement de rapport de forme que ne le sont ces dernières. Nous nous concentrerons, dans ce qui suit, sur l'étude des électrodes modifiées à base de nanopyramides d'or, puisqu'elles offrent les réponses plasmoniques les plus marquées à la stimulation électrochimique.

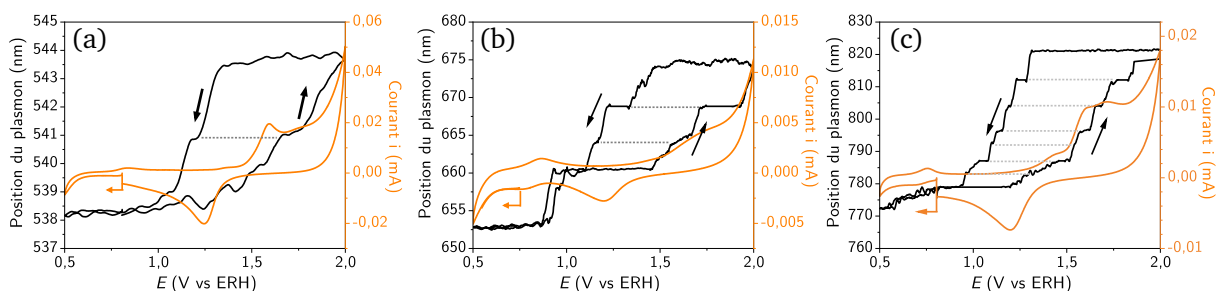


FIGURE III.9 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanosphères (a), de nanobâtonnets (b) et de nanobipyramides (c). Illustration pour le premier cycle enregistré lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique entre 0,5 et 2,0 V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium à $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Influence de la taille des nanoparticules. Les comportements plasmoniques des nanobipyramides de petites et de grandes tailles ($L \approx 25 \text{ nm}$ ou $L \approx 95 \text{ nm}$) ont été rassemblés en FIGURE III.10. Pour rappel, le cas des nanobipyramides de taille intermédiaire ($L \approx 88 \text{ nm}$) est décrit en FIGURE III.9 (c). Expérimentalement, plus le rapport de forme est important, plus l'amplitude de modulation entre

$E = 0,9$ et $2,0$ V/ERH est importante – de $\Delta\lambda = 13$ nm pour les nanoparticules les moins anisotropes jusqu'à $\Delta\lambda = 61$ nm pour les plus allongées [FIGURE III.10]. Les paliers plasmoniques sont par contre d'amplitudes comparables, de l'ordre de $\Delta\lambda = 6 - 8$ nm, quelle que soit la taille de l'objet. Le nombre de paliers est donc d'autant plus important que les objets sont anisotropes : on en dénombre que 3 dans le cas des nanobipyramides de petites tailles et au moins 8 pour les plus grandes.

À nouveau, la sensibilité à l'environnement plus importante des objets dont l'anisotropie est plus grande peut être évoquée pour expliquer les résultats observés pour des nanobipyramides de tailles différentes. Pour autant, rien ne peut expliquer à ce stade l'origine des sauts plasmoniques d'amplitudes proches entre des nanoparticules de tailles différentes.

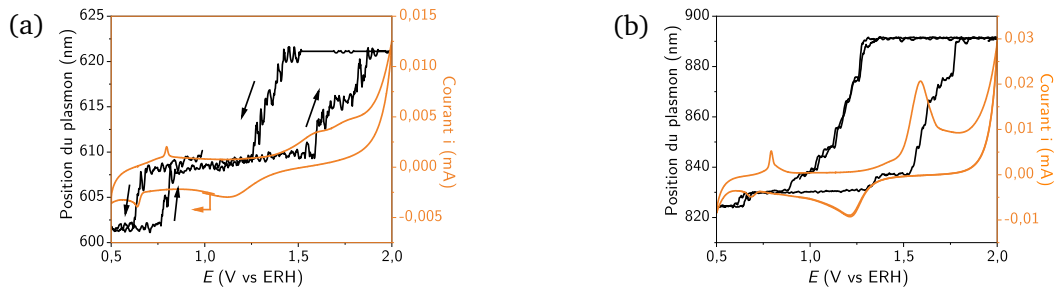


FIGURE III.10 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{\max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides de différentes tailles : (a) $L \approx 25$ nm et $l \approx 15$ nm. (b) $L \approx 95$ nm et $l \approx 30$ nm. Illustration pour un cycle voltampérométrique acquis entre $0,5$ et $2,0$ V/ERH à $v = 5$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Influence du milieu électrolytique

Faire varier le milieu électrolytique permet d'étudier l'influence des ions en solution et notamment du pH sur la modulation de la position du plasmon. Les effets du pH sur le potentiel des événements électrochimiques sont déjà partiellement pris en compte via une mesure relative à l'électrode réversible à hydrogène (ERH). En revanche, il reste à voir s'il peut avoir un impact sur la réponse plasmonique des nanobipyramides.

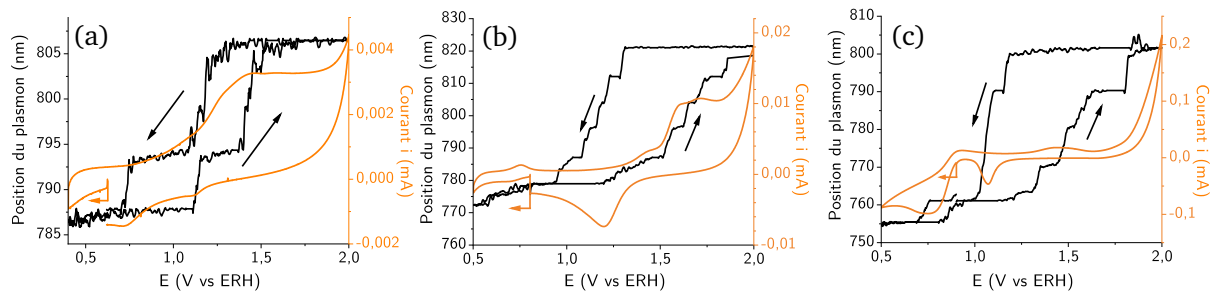


FIGURE III.11 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{\max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées à base de nanobipyramides étudiées en milieu acide sulfurique $0,5$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a), en milieu nitrate de potassium $0,1$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) et en milieu hydroxyde de sodium $0,1$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c). Illustration pour une expérience de voltampérométrie cyclique entre $0,5$ et $2,0$ V/ERH à $v = 5$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Effet de la nature de l'électrolyte. Les effets du pH ont été évalués via des mesures en milieu acide sulfurique, en milieu nitrate de potassium et en milieu hydroxyde de sodium [FIGURE III.11]. Quel que soit le milieu électrolytique, la réponse plasmonique reste inchangée tant du point de vue de l'hystéresis que de l'évolution discontinue. L'étude en milieu acide diffère néanmoins du milieu neutre ou du milieu basique par l'amplitude de la modulation : la position du plasmon ne varie que de $\Delta\lambda = 19$ nm en

milieu acide alors qu'on atteint respectivement $\Delta\lambda = 41$ nm et $\Delta\lambda = 42$ nm en milieu neutre et basique. Les courants caractéristiques sont également d'ampleur très variables, de l'ordre de quelques μA pour les conditions acides, quelques dizaines de μA en milieu neutre et quelques centaines de μA en milieu basique [FIGURE III.11]. Les cinétiques d'oxydation sont donc différentes et l'épaisseur maximale de la couche d'oxydes également. Avec une oxydation de l'or moins profonde dans le matériau en milieu acide, décelable également à travers le faible pic de réduction à $E \approx 1,1$ V/ERH, la résonance plasmonique serait donc moins impactée.

Il est indéniable que les phénomènes responsable de la modulation plasmonique sont de nature proche dans les trois milieux électrolytiques. En revanche, il est probable que la nature des espèces mises en jeu dans l'oxydation de l'or impacte fortement la croissance de la couche d'oxyde et donc la réponse plasmonique qui en résulte. En milieu acide, on peut s'attendre légitimement à la contribution prépondérante de l'eau H_2O , qui doit d'abord être dissociée en O^{2-} pour procéder à l'oxydation. En milieu neutre ou basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent intervenir directement dans le mécanisme de croissance, ce qui est en faveur d'une cinétique *a priori* plus rapide. Des comportements analogues ont été observées sur nanosphères et nanobâtonnets d'or avec des résolutions moindres compte tenu de la plus faible modulation plasmonique.

Des mesures ont également été réalisées en solution aqueuse de chlorure de potassium pour évaluer l'influence d'un solvant non inerte vis-à-vis de l'or sur le déplacement de la bande plasmon. Les ions chlorure sont en effet connus pour leur contribution à la corrosion irréversible de l'or, via la formation d'ions tétrachloroaurate AuCl_4^- . [5] Les spectres d'une électrode modifiée à base de nanosphères d'or acquis avant et après caractérisation spectroélectrochimique en milieu chlorure de potassium sont représentés en FIGURE III.12. Leur comparaison montre que la bande plasmon a été fortement modifiée par le balayage anodique en potentiel, avec notamment une diminution de l'ordre de 50 % de l'intensité de la bande initiale et l'apparition d'une nouvelle bande large à $\lambda = 637$ nm. Il n'y a d'ailleurs pas de reconstruction du signal plasmonique lors du balayage retour. On démontre ainsi que l'oxydation des nanoparticules en milieu chlorure entraîne des transformations irréversibles de la surface d'or, potentiellement via une déformation ou une coalescence entre les objets.

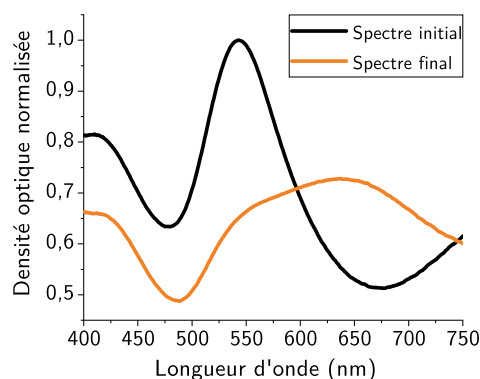


FIGURE III.12 – Spectres d'une électrode multifonctionnelle de nanosphères avant et après oxydation électrochimique en solution aqueuse de chlorure de potassium ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Les spectres ont été acquis à $E = 0,5$ V/ERH avant et après un cycle voltampérométrique entre 0,5 et 2,0 V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Effet de la concentration des ions de l'électrolyte. D'autres études ont enfin été menées pour évaluer l'effet de la concentration de l'électrolyte. Des mesures réalisées dans des solutions aqueuses de nitrate de potassium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ont montré que la concentration en électrolyte n'a pas d'effet notable sur le déplacement de la bande plasmonique. Ce résultat élimine de fait l'hypothèse d'une influence significative de la double couche électrochimique sur la modulation du plasmon, dans la mesure où la dynamique de charge et de décharge de la capacité associée est fortement dépendante de la concentration en électrolyte.

c. Prise en compte du temps de polarisation

On se place désormais dans l'hypothèse d'une croissance de la couche d'oxyde sous contrôle temporel et sous contrôle de potentiel. Dans ce cas, plus la nanoparticule est portée longtemps à des potentiels permettant l'oxydation de l'or, plus l'épaisseur de l'oxyde en question devrait être grande. Le temps de polarisation Δt_p est alors le paramètre pertinent pour quantifier ces effets, où Δt_p désigne la durée pendant laquelle la nanoparticule est soumise à des potentiels E supérieurs au potentiel minimal d'oxydation de l'or, à savoir $E_{\min} \approx 1,3 \text{ V/ERH}$. Autrement dit, le temps de polarisation Δt_p correspond à la durée pendant laquelle le nano-objet est susceptible de continuer à s'oxyder. Cette hypothèse trouve son origine dans la complexité du mécanisme d'oxydation de l'or. En plus d'un potentiel suffisamment élevé, l'oxydation électrochimique implique un mécanisme de diffusion par inversion de l'élément oxygène et de l'or, dont la cinétique ne peut être négligée à l'échelle des temps caractéristiques considérés

Modulation du temps de polarisation. En modulant la vitesse de balayage v , on fait varier le temps de polarisation et donc le temps alloué à la croissance de l'oxyde d'or. Des expériences couplées ont été menées à trois vitesses de balayage caractéristiques, à savoir $v = 5, 50$ ou $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Les résultats sont rassemblés en FIGURE III.13. À noter, la résolution des signaux électrochimiques comme spectroscopiques n'est pas aussi fine dans le cas des vitesses de balayage élevée, du fait de l'acquisition d'un nombre de points de mesure réduits.

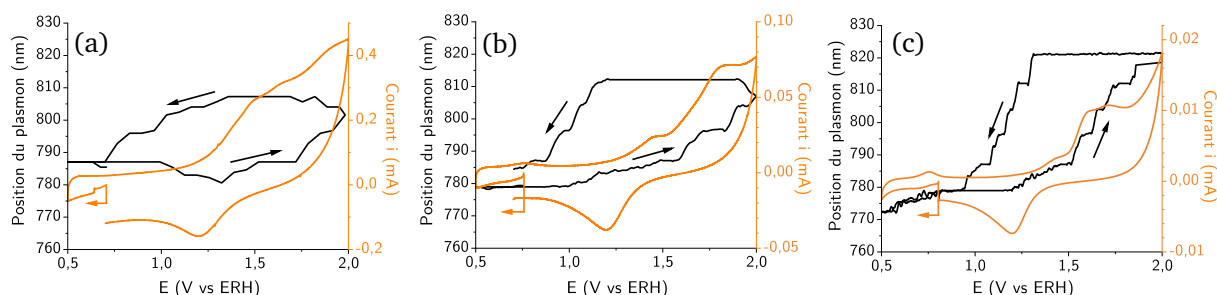


FIGURE III.13 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{\max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides étudiée à différentes vitesses de balayage : $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a), $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b) et $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (c). Illustration pour le premier cycle voltampérométrique enregistré entre 0,5 et 2,0 V/ERH dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Une compétition entre une limitation cinétique et thermodynamique. Les premières observations issues de la comparaison des corrélations entre les données plasmoniques et ampérométriques à différentes vitesses de balayage v [FIGURE III.13] sont rassemblées dans le TABLEAU III.1. On peut noter que l'amplitude de déplacement de la résonance plasmonique est d'autant plus faible que la vitesse de balayage est élevée. De plus, les valeurs de potentiel auxquelles sont atteints les paliers diffèrent, bien qu'ils soient communs quelle que soit la vitesse de balayage : par exemple, le palier à $\lambda = 796 \text{ nm}$ est atteint respectivement pour $E = 1,53 \text{ V/ERH}$, $E = 1,70 \text{ V/ERH}$ et $E = 1,82 \text{ V/ERH}$ pour les vitesses de balayage $v = 5, 50$ ou $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce résultat traduit bien, pour les vitesses de balayage élevées, un retard à l'oxydation de nature cinétique, c'est-à-dire lié au temps de polarisation. Une telle explication va de pair avec la difficulté de trouver une corrélation entre les données électrochimiques sous forme de pics de courant et les sauts plasmoniques aux fortes vitesses de balayage. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la cinétique de transfert de charge est bien plus rapide que la cinétique des réactions couplées impliquées dans la mise place de la couche d'oxydes, potentiellement du fait de la composante diffusive du mécanisme. On peut donc *a priori* écarter toute limitation d'origine thermodynamique aux fortes vitesses de balayage. En revanche, pour $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, la corrélation parfaite entre signal ampérométrique et signal plasmonique [FIGURE III.13 (c)] plaide davantage en faveur d'un contrôle thermodynamique du phénomène. Un nouveau palier ne peut être atteint que lors-

qu'une nouvelle valeur de potentiel seuil est atteinte. Seule une étude à faible vitesse de balayage, de l'ordre $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, permet donc d'accéder à une lecture fine des phénomènes intervenant dans la modulation du plasmon.

Vitesse de balayage v ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temps de polarisation Δt_p (s)	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ (nm)
500	2,8	27
50	28	34
5	280	43

TABLEAU III.1 – Effet du temps de polarisation sur l'amplitude du déplacement plasmonique $\Delta\lambda_{\text{max}}$. Cas d'une électrode modifiée à base de nanobipyramides d'or étudiée entre 0,5 et 2,0 V/ERH dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Des évènements successifs. Pour $v = 5$ ou $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [FIGURE III.13 (b) et (c)], les différents paliers plasmoniques s'enchaînent, dès lors que le potentiel seuil nécessaire est franchi. La charge transférée aux nanoparticules entre chaque palier a été donc calculée pour les différentes vitesses de balayage étudiées [TABLEAU III.2] : le courant a été intégré entre les deux valeurs de potentiel limite définissant le saut plasmonique puis déduit du courant capacitif résiduel. Ce calcul montre que les charges échangées à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ coïncident à environ 15 % près. Ce résultat suggère que les processus associés à chaque palier se suivent les uns après les autres et qu'une étape doit être *a priori* terminée pour que la suivante puisse avoir lieu. Dans l'hypothèse d'oxydations sélectives centrées sur les différentes faces cristallines de surface, cela se traduirait par la nécessaire oxydation complète d'une face cristalline – *a priori* la moins stable – avant que la suivante ne puisse l'être. De façon analogue, si on raisonne désormais sur une couche d'oxydes uniforme d'épaisseur variable : tant que la nanoparticule n'aura pas été oxydée homogènement sur toute la surface, la couche d'oxyde ne pourra pas croître d'une épaisseur supplémentaire.

Saut plasmonique	$q_{v=5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}}$ (mC)	$q_{v=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}}$ (mC)	Écart relatif
778 – 787 nm	0,065	0,075	13 %
787 – 796 nm	0,139	0,172	19 %

TABLEAU III.2 – Comparaison de la charge transférée aux nanoparticules d'or pour la passage d'un palier à un autre lors d'un balayage linéaire en tension à $v = 5$ ou $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Les charges transférées ont été déterminées par intégration manuelle entre les deux potentiels limites du saut plasmonique en soustrayant le courant capacitif résiduel.

ENCART III.1 - Dissolution de l'or et perte de masse.

Des études à l'aide de nanobalances électrochimiques à cristal de quartz ont permis d'estimer les pertes massiques d'or par unité de surface lors de la dissolution anodique d'une électrode macroscopique, notamment en fonction de la vitesse de balayage. [6] Pour des conditions proches des conditions opératoires que nous avons suivies, c'est-à-dire pour $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ avec balayage linéaire entre 0,4 et 1,8 V/ERH, les auteurs estiment les pertes massiques à $-\frac{d m_{\text{Au,surf}}}{d t} = 5 - 7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$.

En appliquant ces résultats aux nanoparticules que nous avons étudiées, les pertes en masse relative par nano-objet sont inférieures à 0,1 % par cycle, comme l'illustre les applications numériques rassemblées dans le TABLEAU III.3. Or, des pertes massiques aussi peu importantes ne peuvent entraîner une modification de la structure suffisamment marquée, pour qu'elle soit à l'origine d'une réponse plasmonique différente à l'échelle de quelques cycles. La dissolution de l'or peut donc être négligée pour des études à basse vitesse de balayage comme $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nanoparticules	Dimension(s)	\mathcal{A} (m ²)	m_{AuNP} (kg)	Δm_{Au} (kg)	$\frac{\Delta m}{m_{\text{AuNP}}}$ (%)
Nanosphère	$D = 30$ nm	$3 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-22}$	0,05
Nanobatonnet	$L = 50$ nm - $\ell = 20$ nm	$3 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-22}$	0,06
Nanobipyramide	$L = 80$ nm - $\ell = 25$ nm	$3 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-22}$	0,06

TABLEAU III.3 – Estimation de la perte de masse d'or par dissolution anodique pour les nano-objets de l'étude. \mathcal{A} , m_{AuNP} , Δm_{Au} et $\frac{\Delta m}{m_{\text{AuNP}}}$ désignent respectivement la surface exposée, la masse d'une nanoparticule, la perte de masse effective par cycle et la perte de masse relative par cycle pour une nanoparticule donnée. La perte de masse est estimée dans le cas d'une expérience de voltampérométrie cyclique entre 0,4 et 1,8 V/RHE à $v = 10$ mV · s⁻¹. Estimations effectuées à partir des données de [6].

En revanche, pour des échantillons ayant subi plusieurs dizaines de cycles ou à de plus hautes vitesses de balayage, une perte de masse plus conséquente peut avoir lieu. Des observations ont été faites dans ce sens pour des courants faradiques élevés [FIGURE III.14] : à l'issue de la stimulation électrochimique à $v = 50$ mV · s⁻¹, les nanobipyramides ont perdu en volume et en anisotropie. Les phénomènes répétés d'oxydation/réduction peuvent être à l'origine d'une réorganisation des atomes de surface au point de pouvoir mener progressivement vers d'autres géométries tendant vers la sphère.

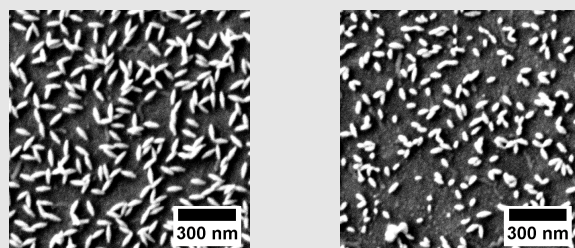


FIGURE III.14 – Images de microscopie électronique à balayage d'une électrode modifiée à base de nanobipyramides avant (a) et après traitement électrochimique (b). Le traitement électrochimique correspond à près de 25 cycles de voltampérométrie à $v = 50$ mV · s⁻¹ entre $E = 0$ et 1,5 V/ERH.

d. Influence du potentiel maximal

D'après les résultats précédents, l'évolution discontinue de la position du plasmon est régie, pour les faibles vitesses de balayage, par la thermodynamique des phénomènes électrochimiques mis en

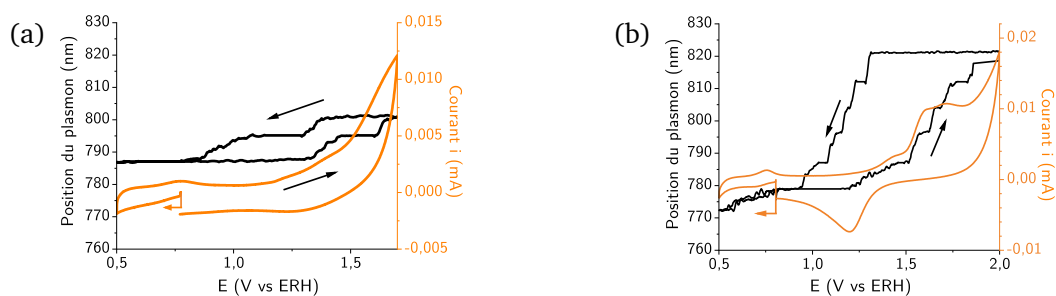


FIGURE III.15 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées à base de nanobipyramides étudiée avec différents potentiels maximaux E_{max} en oxydation. Illustration pour le premier cycle voltampérométrique acquis dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1$ mol · L⁻¹ à $v = 5$ mV · s⁻¹.

jeu, c'est-à-dire par le potentiel appliqué à l'électrode. Pour conclure sur l'effet du potentiel maximal sur la modulation plasmonique, deux expériences ont été menées en changeant la valeur du potentiel maximal de l'expérience de voltampérométrie cyclique, respectivement fixée à $E = 1,7 \text{ V/ERH}$ et $E = 2,0 \text{ V/ERH}$ [FIGURE III.15]. L'amplitude totale de déplacement du plasmon et le nombre de discontinuités sont plus faibles, dans le cas où le potentiel maximal d'oxydation est réduit : on ne décompte que trois paliers et une variation maximale $\Delta\lambda_{\text{max}} = 12 \text{ nm}$ pour $E_{\text{max}} = 1,7 \text{ V/ERH}$ contre six paliers et $\Delta\lambda_{\text{max}} = 41 \text{ nm}$ pour $E_{\text{max}} = 2,0 \text{ V/ERH}$. Les sauts plasmoniques sont à nouveau d'amplitude comparable $\Delta\lambda_{\text{saut}} \approx 6 - 8 \text{ nm}$ mais interviennent à des valeurs de potentiel proches. Ces résultats viennent donc appuyer la conclusion établie précédemment sur le rôle thermodynamique du potentiel quant à la poursuite étape par étape de l'oxydation de l'or.

Pour aller plus loin, il faudrait désormais caractériser en particulier la couche d'oxyde, que ce soit en termes de composition ou d'épaisseur.

C. Éluclidation structurale de l'état de surface des nanoparticules d'or oxydées par spectroscopie photoélectronique X

L'outil électrochimique a permis de générer et de valider l'oxydation de l'or à haut potentiel et de corréler la présence des oxydes à la modification réversible de la position. En revanche, cette technique échoue à caractériser la nature de la forme oxydée de l'or, son épaisseur ou même sa stabilité. L'approche par spectrométrie photoélectronique X permet d'apporter des éléments de réponse à ces questions.

1. Identification des produits d'oxydation de l'or

Des électrodes modifiées à base de différents types de nanoparticules d'or ont été soumises à une rampe de potentiel linéaire depuis le potentiel d'équilibre jusqu'à $E = 2,0 \text{ V/ERH}$ à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ avant d'être analysées par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) au sein de Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'École Centrale de Lyon.

Une analyse fine centrée sur le domaine énergétique des électrons 4f de l'or a été menée sur les différentes électrodes oxydées. Ces données ont été comparées avec les signaux de référence de l'or mé-

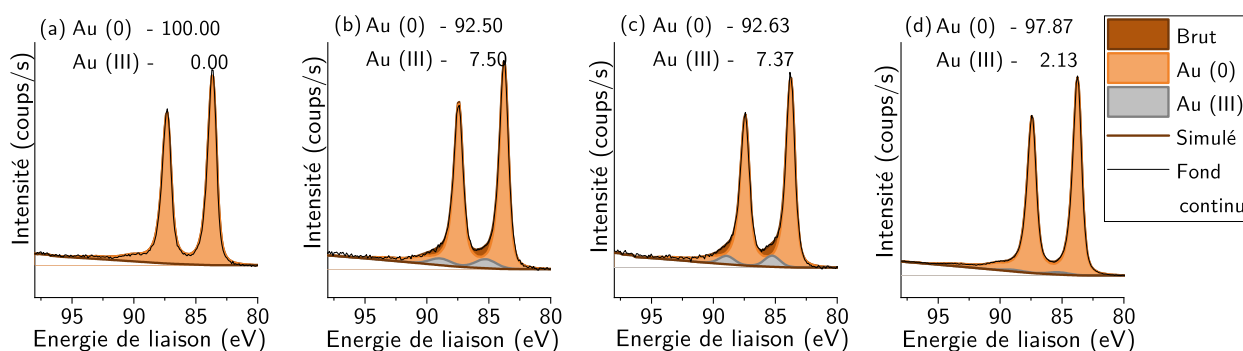


FIGURE III.16 – Spectres photoélectroniques X résolus dans le domaine d'énergie de liaison de l'or Au 4f acquis sur de l'or macroscopique ou des nanoparticules d'or. (a) Électrode multifonctionnelle de nanobipyramides non oxydées. (b) Électrode multifonctionnelle de nanobipyramides oxydées. (c) Électrode multifonctionnelle de nanosphères oxydées. (d) Électrode multifonctionnelle de nanobâtonnets oxydés. L'oxydation électrochimique consiste à un balayage anodique en potentiel entre le potentiel d'équilibre et $2,0 \text{ V/ERH}$ à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'issue de l'oxydation, l'électrode est rincée à l'eau distillée, séchée sous flux de diazote et stockée sous diazote jusqu'à la mesure XPS. Les fractions molaires $x_{\text{Au (0)}}$ et $x_{\text{Au (III)}}$ dans l'épaisseur sondée par XPS sont données pour chaque mesure.

tallique d'un microfilm d'or [FIGURE III.16]. Les signaux se présentent principalement sous la forme d'un doublet centré sur les énergies de liaison $\mathcal{E}_\ell = 83,7$ eV et $\mathcal{E}_\ell = 87,3$ eV, caractéristiques respectivement des électrons $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'or. Tel qu'attendu pour les nanoparticules non oxydées, le signal collecté de l'or correspond à l'or natif de référence. Dans le cas des nanoparticules oxydées électrochimiquement, un signal supplémentaire est observé à des énergies de liaison plus élevées, avec un décalage de $+1,5$ eV. Ce signal est attribuable à l'oxydation de l'or métallique en espèces composées d'or à l'état d'oxydation (III). Pour autant, l'attribution de ce signal spécifiquement à un hydroxyde comme $\text{Au}(\text{OH})_3$, à un oxyde Au_2O_3 ou à oxy-hydroxyde AuOOH reste délicate et nécessiterait des caractérisations supplémentaires. [7]

En poussant davantage l'étude d'un point de vue quantitatif, il est alors possible d'estimer grossièrement l'épaisseur d'oxydes d'or formés à la surface des nanoparticules.

2. Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes

La déconvolution des signaux propres à l'or métallique – majoritaire – et à l'or oxydé – minoritaire – ont permis notamment d'extraire le ratio molaire entre les deux formes d'or présentes dans l'épaisseur sondée de matière : on trouve respectivement, une fraction d'or (III) de 7,5 %, 7,4 % et 2,1 % pour les nanobipyramides, les nanobâtonnets et les nanosphères [FIGURE III.16 (b), (c) et (d)]. Ces résultats sont néanmoins à interpréter avec précaution. Les oxydes d'or sont en effet connus pour être sujets à la photoréduction sous flux de photons X, comme l'illustre qualitativement la FIGURE III.17 représentant les signaux XPS de l'or, acquis à deux moments distincts de l'irradiation photonique X. De fait, la composition en or oxydé est nécessairement minimisée.

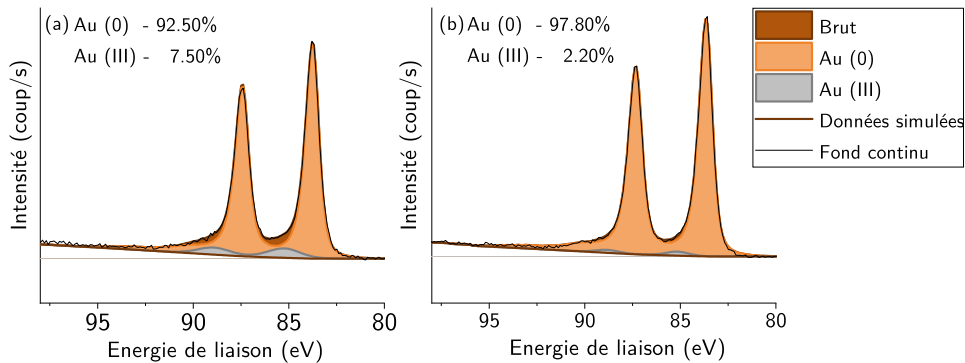


FIGURE III.17 – Spectres XPS haute résolution dans le domaine énergétique des électrons 4f de l'or pour des nanobipyramides d'or oxydées électrochimiquement après $\Delta t = 5$ min (a) et $\Delta t = 55$ min sous le faisceau photonique X (b). Les proportions molaires relatives de chaque état d'oxydation de l'or sont données pour chaque mesure.

Estimation de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde d'or et photoréduction. Les spectres haute résolution dans le domaine 4f de l'or ont été enregistrés pendant 5 minutes sur une zone commune à toutes les autres mesures avant qu'une nouvelle acquisition ne soit menée spécifiquement sur l'or à la fin de l'analyse. Le site sondé aura donc été exposé au faisceau de photons X pendant près de 55 min. La comparaison des signaux à $t = 5$ min et à $t = 55$ min permet ainsi d'estimer grossièrement la fraction molaire d'or oxydé initialement présente dans l'échantillon et ainsi l'épaisseur d'oxydes formés. En supposant en première approximation une diminution linéaire de la fraction molaire d'or oxydé, on peut accéder à la fraction molaire initiale $x_{\text{Au(III)}} = 8,0\%$ à l'état (+III), soit encore une fraction massique $w_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 8,6\%$. Dans l'hypothèse où la forme oxydée serait Au_2O_3 , on peut estimer l'épaisseur moyenne oxydée via

$$e_{\text{Au}_2\text{O}_3} = \frac{w_{\text{Au}_2\text{O}_3} e_{\text{tot}}}{(1 - w_{\text{Au}_2\text{O}_3}) \frac{\rho_{\text{Au}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Au}}} + w_{\text{Au}_2\text{O}_3}} \quad (\text{III.1})$$

où $e_{\text{tot}} \approx 3\lambda$ et ρ_i correspondent respectivement à l'épaisseur sondée, soit environ 3 fois le libre par-

cours moyen d'un électron dans l'or, et la masse volumique de l'espèce i . Numériquement, l'épaisseur moyenne estimée approche $e_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 0,7 \text{ nm}$ pour $e_{\text{tot}} = 4,8 \text{ nm}$. Cette estimation reste néanmoins très approximative puisqu'entachée d'approximations, dont l'hypothèse que l'oxyde d'or ne s'est pas dégradé entre l'oxydation électrochimique et la mesure de spectrométrie photoélectronique X, malgré le stockage des échantillons sous atmosphère inerte. À nouveau, l'épaisseur d'oxydes est donc potentiellement minimisée.

Mise en évidence de la restructuration spontanée de la couche d'oxyde d'or. Des résultats expérimentaux nous ont permis de mettre en évidence une instabilité des oxydes d'or. Entre autres, la FIGURE III.18 présente l'évolution de la bande plasmonique en fonction du potentiel de retour à l'équilibre pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides soumise préalablement à une rampe de potentiel anodique jusqu'à $E = 2,0 \text{ V/ERH}$. Dès lors que le potentiel d'électrode cesse d'être appliqué, on observe une diminution lente du potentiel d'abandon à partir de $E \approx 1 \text{ V/ERH}$ au cours de laquelle le déplacement plasmonique présente une évolution discontinue analogue à ce qui peut être observé au cours d'une réduction électrochimique. Ce résultat traduit un retour à l'équilibre par réduction spontanée d'une partie de la couche d'oxydes selon un mécanisme *a priori* analogue au mécanisme mis en jeu lors du balayage cathodique retour. Ce phénomène est attribué à la présence de l'eau et du dioxygène dans le milieu qui permettent des échanges avec la couche d'oxydes. On comprend ainsi mieux pourquoi les caractéristiques spectroscopiques dans l'air des électrodes avant et après oxydation ne différaient pas. En conséquence, il est donc nécessaire de rapidement rincer, sécher et placer sous atmosphère inerte les électrodes oxydées dont on aimerait conserver la couche d'oxydes.

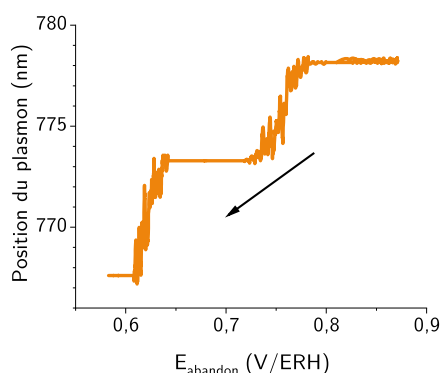


FIGURE III.18 – Évolution de la position de la bande plasmonique en fonction du potentiel d'abandon illustrant la réduction spontanée des oxydes d'or par retour à l'équilibre électrochimique. Les mesures spectroscopiques et électrochimiques ont été enregistrées sur une électrode modifiée à base de nanobipyramides d'or préalablement soumise à une rampe linéaire de potentiel entre $E = 0,5$ et $2,0 \text{ V/ERH}$ à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'estimation de l'épaisseur moyenne d'oxydes, aussi approximative soit-elle, reste néanmoins difficile à valider expérimentalement par d'autres méthodes. Une mesure de la charge mise en jeu lors du balayage anodique ne permet pas de remonter aisément à l'épaisseur d'oxyde formé. Il faudrait dans ce cas déterminer la surface exposée de nanoparticules d'or dans ces conditions opératoires ce qui n'est pas évident : absence de cycle retour, potentiels maximaux pour lesquels la charge surfacique en réduction n'est pas tabulée, ... Le recours à des simulations numériques viendra, quant à lui, appuyer la discussion sur l'épaisseur de la couche d'oxyde mais également la répartition des espèces à l'échelle de l'objet.

D. Une double signature de l'argent : des éléments de compréhension de la croissance des nanoparticules d'or anisotropes

Précédemment, seul le déplacement plasmonique entre $E = 0,9$ et $E = 2,0 \text{ V/ERH}$ a été étudié en lien avec les processus d'oxydation de l'or. La FIGURE III.19, qui rassemble les corrélations plasm-

riques et électrochimiques pour des nanosphères, des nanobâtonnets et des nanobipyramides au cours du premier et du second cycle voltampérométrique, permet de mettre en évidence un comportement plasmonique singulier entre $E = 0,5$ et $E = 0,9$ V/ERH. Les nanobâtonnets et les nanobipyramides présentent en effet un décalage plasmonique vers le bleu en réduction et vers le rouge en oxydation vers $E \approx 0,8$ V/ERH dès la fin du premier cycle de voltampérométrie [FIGURE III.19 (b) et (c)]. En revanche, aucune modulation significative du plasmon n'est observée sur la même gamme de potentiel dans le cas des nanosphères [FIGURE III.19 (a)]. Ce constat expérimental ne peut être attribué à un comportement électrochimique de l'or en tant que tel puisque le décalage plasmonique a lieu en dehors de la plage de potentiel d'électroactivité.

Le fait que les nanosphères présentent une relative inertie plasmonique dans ce domaine de potentiel, contrairement aux nanoparticules anisotropes, peut être le reflet de la présence d'argent au sein de certaines structures. Contrairement aux nanosphères dont la synthèse ne met en jeu que des sels d'or, les nanobâtonnets et les nanobipyramides sont obtenus en utilisant également un sel d'argent, le nitrate d'argent, pendant la phase de germination et/ou de croissance. À ce stade, il est légitime de considérer que le comportement électrochimique de l'argent puisse être à l'origine d'un tel déplacement plasmonique entre $E = 0,5$ et $E = 0,9$ V/ERH.

Une étude approfondie des corrélations plasmoniques et électrochimique, complétée par d'autres analyses, est détaillée dans ce qui suit pour justifier la contribution de l'argent.

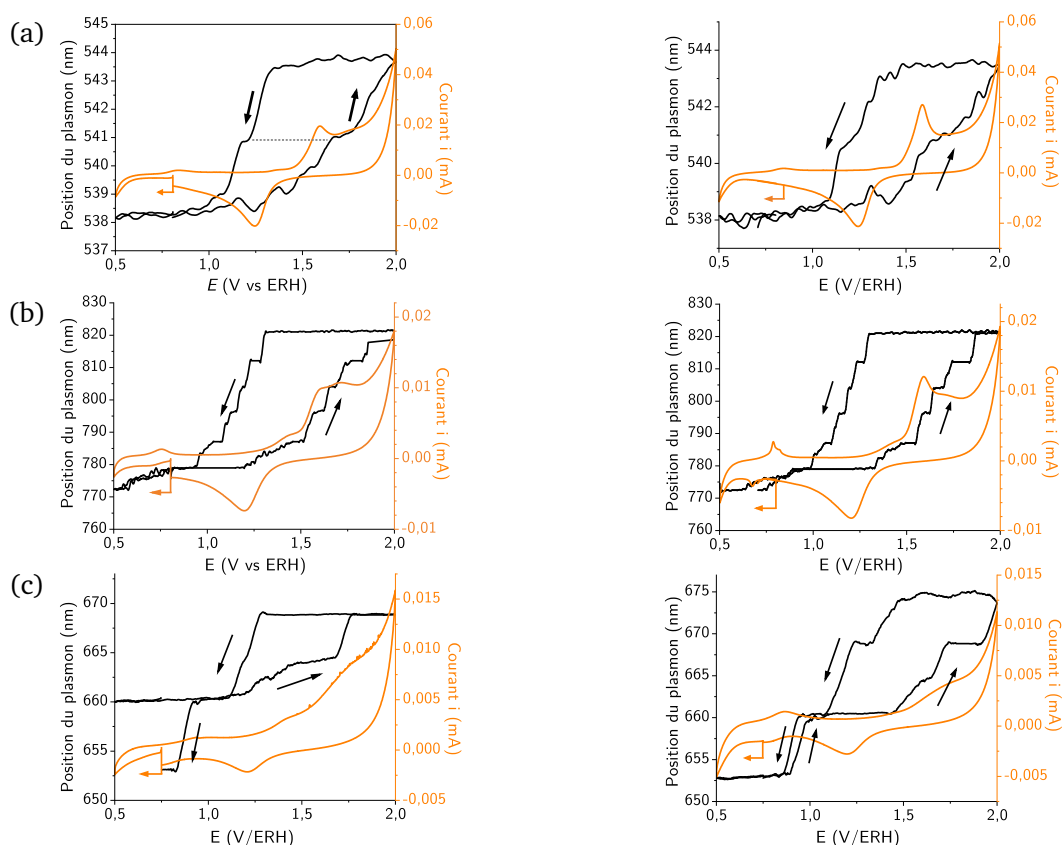


FIGURE III.19 – Corrélation entre la position de la bande plasmonique λ_{\max} et les données ampérométriques en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées à base de nanosphères (a), de nanobipyramides (b) et nanobâtonnets (c) pour le premier (à gauche) et le second (à droite) cycle de voltampérométrie cyclique enregistrée entre $E = 0,5$ et $2,0$ V/ERH à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium avec $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Une détection de l'argent progressive

Une analyse des corrélations des données plasmoniques et électrochimiques [FIGURE III.19] permet d'approcher davantage la contribution de l'argent. On distinguera le comportement observé lors du premier cycle voltampérométrique et lors des suivants. Au cours du second cycle, on note une corrélation entre les pics ampérométriques et le saut plasmonique de $\Delta\lambda \approx 7$ nm vers $E = 0,7 - 0,8$ V/ERH dans le cas des nanoparticules anisotropes [FIGURE III.19 (b) et (c) à droite]. Un saut plasmonique net est observé en particulier pour les nanobâtonnets, bien que le pic électrochimique associé soit moins résolu. On remarque un comportement opposé pour les nanobipyramides puisque le plasmon se décale progressivement et continûment vers le bleu avec un pic électrochimique, quant à lui, très marqué. Dans les deux cas, une hystérésis, plus faible que dans le cas des oxydes d'or, apparaît à partir du second cycle. En revanche, aucun de ces phénomènes précédemment décrits n'est visible lors du premier cycle voltampérométrique : le plasmon des nanobâtonnets est, par exemple, inchangé au cours du premier balayage entre $E = 0,5$ et $E = 0,9$ V/ERH [FIGURE III.19 (c) à gauche].

Plusieurs éléments permettent d'identifier la contribution de l'argent, au premier rang desquels se trouve le potentiel caractéristique mesuré expérimentalement autour de $E \approx 0,8$ V/ERH, proche du potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$ V/ESH. Le fait que le pic en oxydation n'apparaisse que nettement à partir du second balayage reste par contre difficile à expliquer. Il est notamment possible que ce phénomène soit dû à la distribution de l'argent à la surface des nanoparticules anisotropes.

Une modification de la distribution surfacique en argent. Des analyses de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ont permis de montrer que l'élément argent était intégré dans le matériau, avec une fraction molaire globale d'environ $x_{\text{Ag}} = 0,02$ [TABLEAU III.4]. Des mesures de spectrométrie photoélectronique X donnent une lecture plus fine de la répartition de l'argent : dans l'épaisseur sondée de l'ordre de 5 nm, on mesure une concentration accrue de près de $x_{\text{Ag}} = 0,13$ [TABLEAU III.4]. L'argent est donc majoritairement localisé dans les couches externes des nanobipyramides. Il est notamment présent sous forme d'alliage – c'est-à-dire d'une distribution uniforme à l'échelle d'une couche – comme le démontre l'analyse par dissipation d'énergie en microscopie électronique en transmission présentée au chapitre II [FIGURE II.18]. L'intégration de l'argent en tant qu'alliage a néanmoins des conséquences électrochimiques : en effet l'oxydation de l'argent au sein des nanoparticules ne peut être observée à proximité du potentiel standard du couple Ag^+/Ag . Elle intervient au-delà d'un potentiel critique décalée thermodynamiquement vers le potentiel d'oxydation de l'or. À mesure que le potentiel s'élève au cours d'un balayage anodique, la surface du matériau s'appauvrit progressivement en argent par oxydation : on parle parfois de désalliage par corrosion sélective. [?, 9] Un tel comportement a été validé expérimentalement à nouveau par spectrométrie photoélectronique X [TABLEAU III.4 & FIGURE III.20]. La caractérisation de nanobipyramides non oxydées et oxydées met en effet en évidence un affaiblissement du signal 3d de l'argent suite à une oxydation jusqu'à $E = 2,0$ V/ERH : seule une fraction $x_{\text{Ag}} = 0,03$ subsiste après traitement électrochimique.

Échantillon	Méthode	Composition en or Au		Composition en argent Ag	
		[Au] (mmol · L ⁻¹)	x_{Au}	[Ag] (mmol · L ⁻¹)	x_{Ag}
milieu de synthèse	-	-	0,957	-	0,044
particules isolées (1)	ICP-MS	15,026	0,978	0,331	0,022
particules isolées (2)	ICP-MS	0,13099	0,982	$2,38 \cdot 10^{-3}$	0,018
surface non oxydée	XPS	-	0,87	-	0,13
surface oxydée	XPS	-	0,97	-	0,03

TABLEAU III.4 – Composition en or Au et en argent Ag de nanobipyramides de dimensions $L \approx 85$ nm - $\ell \approx 25$ nm dans des conditions différentes. Les conditions propres au milieu de synthèse prennent en compte les quantités d'or et d'argent introduites pour la synthèse des germes ainsi que pour la croissance. Les mesures par ICP-MS sur les particules isolées (1) et le surnageant (1) sont issues de [8], contrairement à la mesure (2) effectuée dans le cadre du projet.

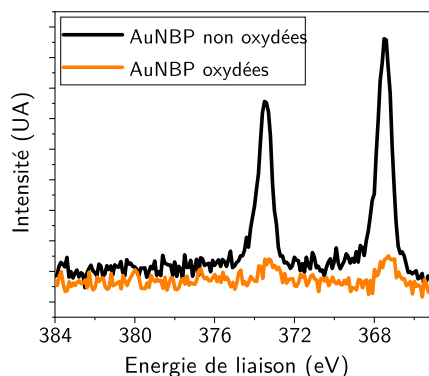


FIGURE III.20 – Spectres haute résolution de spectrométrie photoélectronique X de les électrons $3d_{5/2}$ de l'élément Ag pour des électrodes modifiées à base de nanobipyramides d'or non traitée électrochimiquement et à l'issue d'une oxydation. L'oxydation est poussée jusqu'à $E = 2,0$ V/ERH à $v = 5$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution aqueuse de nitrate de potassium à $[\text{KNO}_3] = 0,1$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Un modèle a été proposé pour expliquer les réponses distinctes entre le premier cycle voltampérométrique et les suivants. L'argent est conjointement oxydé avec l'or lors des balayages anodiques menés jusqu'à $E = 2,0$ V/ERH. La réduction de l'argent et de l'or, par contre, a lieu successivement dans la mesure où les deux éléments ont été séparés lors de l'oxydation. Comme l'or est réduit à plus haut potentiel, l'argent – initialement présent au sein de l'alliage – est donc redéposé spécifiquement sur la surface réduite de la nanoparticule. Un dépôt distinct d'or puis d'argent est alors l'origine d'une restructuration de la surface de la nanoparticule. Le nano-objet est alors analogue à un système cœur-coquille, dont la coquille serait composée d'argent métallique uniquement. À partir du second cycle, l'argent et l'or, désormais séparés, s'oxydent dans des domaines de potentiel différents. C'est d'ailleurs ce qui peut expliquer le gain en résolution atteint dans la gamme de potentiel entre $E = 1,25$ et $1,6$ V/ERH pour ce qui est du signal plasmonique des nanobipyramides à partir du second cycle [FIGURE III.19 (b) à droite]. La FIGURE III.21 permet de résumer le modèle proposé permettant d'expliquer le couplage entre les données plasmoniques et électrochimiques entre $E = 0,5$ et $0,9$ V/ERH.

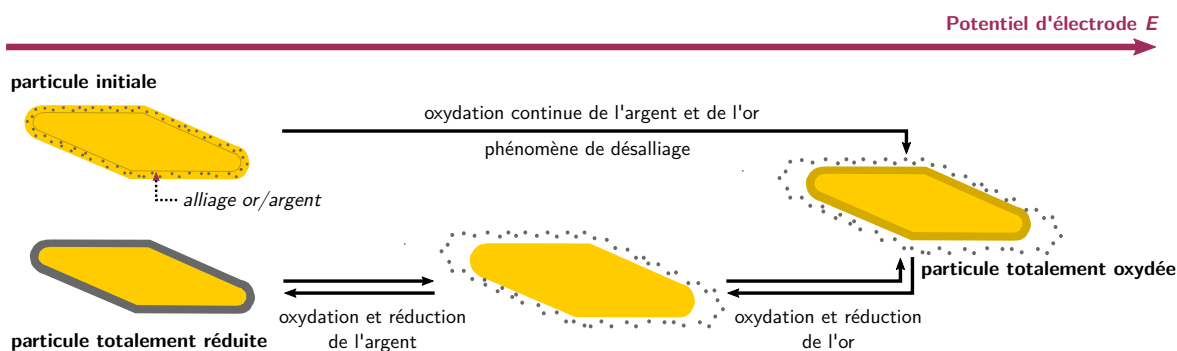


FIGURE III.21 – Mécanisme proposé pour l'oxydation et la réduction des nanoparticules d'or intégrant de l'argent sous forme d'alliage. Une distinction entre le premier cycle et les suivants est nécessaire. L'oxydation de l'argent se fait conjointement avec l'or au cours du premier cycle. Lors des suivants, l'oxydation (respectivement la réduction) de l'argent et de l'or se font dans des domaines de potentiel disjoints.

Pour valider expérimentalement cette hypothèse, des expériences de spectrométrie photoélectronique X sont envisagées à court termes sur des nanoparticules ayant subi un cycle voltampérométrique complet et arrêté à $E = 0,5$ V/ERH. Les objets en question devraient alors présenter à leur surface de l'argent métallique détectable et quantifiable expérimentalement. Plasmoniquement, la modification de l'état de surface des nanoparticules se traduit donc par une modulation de la position du plasmon de surface à partir du second cycle. À nouveau, une grande reproductibilité entre les cycles est observée traduisant la conservation de la quantité d'argent déposé.

2. Vers une élucidation des mécanismes de croissance de nanoparticules anisotropes

La compréhension des processus de dissolution et de redéposition de l'argent à l'échelle des nanoparticules anisotropes ne donne pas accès qu'à une description purement structurale de ces nano-objets ; elle permet également d'enrichir nos connaissances quant à leur mécanisme de croissance.

L'exemple des nanobâtonnets, dont la seule quantité d'argent incorporée est issue de la synthèse des germes, est particulièrement instructif. Cette quantité d'argent demeure quasiment négligeable à l'échelle de la nanoparticule après croissance, de l'ordre de $x_{Ag} = 0,2\%$. Malgré une localisation *a priori* de cœur, c'est-à-dire là où se trouve le germe dans l'objet final, l'argent est néanmoins détecté en surface : l'électrochimie en tant qu'outil d'analyse de surface en témoigne [FIGURE III.19 (c) à droite]. L'amplitude $\Delta\lambda = 7$ nm de l'effet du dépôt d'argent sur la position du plasmon [FIGURE III.19 (c) à droite] est d'ailleurs à noter, compte tenu des faibles proportions mises en jeu. Ce résultat laisse à penser que l'argent initialement localisé au niveau du germe se réorganise au cours de la croissance des nanoparticules pour se maintenir en surface et pour orienter la croissance.

La caractérisation spectroélectrochimique sur électrodes modifiés renseigne *a posteriori* sur des éléments fondamentaux de la croissance des différents nano-objets. En particulier, l'absence d'argent dans la phase de croissance des nanobâtonnets laissait suggérer que tout ajout d'argent supplémentaire aurait joué un rôle préjudiciable pour aboutir à cette géométrie. Ce raisonnement s'appuie sur le fait qu'en augmentant fortement la concentration en argent dans le milieu, le germe évolue vers une structure de type nanobipyramide. Cette déduction est en fait erronée puisque nous venons de montrer que la faible quantité d'argent issu des germes est nécessaire à la croissance de l'objet. Il faut donc admettre que l'argent intervient donc dans l'orientation de la croissance des nanobâtonnets, mais à très faible concentration.

Bilan d'étape. L'approche couplée des données électrochimiques et spectroscopiques a permis de développer une nouvelle technique originale de voltampérométrie plasmonique, qui corrèle la position du plasmon au potentiel appliqué à l'électrode. La superposition des voltamogrammes ampérométrique et plasmonique a mis en évidence le lien entre les phénomènes électrochimiques intervenant à la surface des nanoparticules avec les modulations du plasmon, que ce soit pour l'oxydation de l'or ou le dépôt d'argent métallique.

Si les hystérésis observées sur les voltampérogrammes plasmoniques ont pu être expliquées, l'origine du caractère discontinu de la modulation plasmonique reste encore mal compris. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer ces discontinuités, toutes deux sous contrôle de potentiel. La première repose sur une oxydation successive et sélective de certaines faces cristallines des nanoparticules ; la seconde sur des phénomènes de croissance *couche par couche* des oxydes d'or.

PARTIE 2. Approches numériques de la modulation plasmonique

Au regard des résultats expérimentaux, les origines de la modulation plasmonique sous contrôle potentiométrique ne peuvent être formellement identifiés. De hypothèses concernant l'influence du milieu électrolytique ou des agents tensioactifs ont certes déjà pu être éliminées. Il reste néanmoins difficile de confirmer ou d'infirmer les deux hypothèses restantes, qui supposent une croissance soit par oxydation en couches uniformes successives soit par oxydation sélective selon la nature des surfaces cristallines.

Des approches numériques permettent d'accéder à une description plus ou moins quantitative des phénomènes plasmoniques observés expérimentalement en lien avec les différents événements électrochimiques abordés précédemment. Notre étude s'est focalisée notamment sur l'effet de la croissance des oxydes d'or par couches successives de sorte que la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations livre des arguments supplémentaires en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses. En dehors des effets des oxydes d'or, nous discuterons également de la contribution de l'argent dans la modification de la réponse plasmonique.

Les résultats de l'étude numérique qui suit sont issus des échanges scientifiques avec Michel PELLARIN, directeur de recherche au sein de l'institut Lumière Matière (iLM) de l'Université Lyon 1, qui a pris en charge intégralement la mise en œuvre technique des simulations numériques. La discussion suivante portera donc davantage sur l'approche suivie et les résultats qui en découlent que sur les aspects techniques des simulations en tant que telles.

A. Éléments de modélisation et considérations techniques des simulations numériques

Les réponses plasmoniques des nano-objets étudiés expérimentalement ont été simulées numériquement via l'outil COMSOL[®] selon la méthode des éléments finis. Succinctement, l'objet plasmonique étudié est numériquement discrétisé en domaines maillés de l'espace. La méthode des éléments finis revient à résoudre les équations différentielles linéaires de l'électromagnétisme à l'échelle des dits domaines individuels. La réponse optique étendue à l'objet entier découle ensuite de ces calculs individuels. Il convient de signaler que l'approche proposée n'est aucunement dynamique, dans le sens où elle ne cherche pas à décrire cinétiquement les phénomènes de croissance des oxydes d'or. Seule une description statique, à différents stades supposés de la croissance de la couche d'oxyde, est envisagée.

1. Modélisation du système électrochimique

Nous avons focalisé l'étude numérique principalement sur le cas des nanobipyramides d'or, à travers la simulation de leurs composantes plasmoniques longitudinale. Des résultats d'études menées sur des nanobâtonnets et des nanosphères seront comparés ponctuellement avec le cas des nanobipyramides.

Modélisation des nanobipyramides. Les nanobipyramides ont été modélisées par deux bicônes de révolution de base commune dont les extrémités ont été remplacées par des hémisphères : le choix des hémisphères permet de retranscrire le caractère tronqué des nanostructures observées expérimentalement. Les dimensions retenues sont issues des observations microscopiques en transmission et ont été légèrement adaptées¹ afin d'approcher au mieux les résultats de la simulation à la position expérimentale du plasmon longitudinal [FIGURE III.22].

1. en prenant en considération l'environnement de la nanoparticule conformément à ce qui est décrit dans la suite.

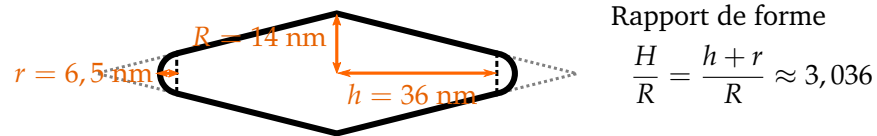


FIGURE III.22 – Modélisation numérique des nanobipyramides et dimensions caractéristiques retenues. R , h , r et H désignent respectivement le rayon de la base du cône, la hauteur tronquée du cône, le rayon de l'hémisphère terminale et la hauteur totale du cône à l'extrémité hémisphérique.

Prise en compte de l'environnement. L'environnement des nanoparticules a également été intégré au modèle, tel que décrit en FIGURE III.23. Conformément aux données de microscopie en transmission, les nanobipyramides ont été supposées en contact avec le substrat via leur flanc. Le substrat est modélisé par une surface d'oxyde d'indium-étain (ITO) de $e_{\text{ITO}} = 80$ nm d'épaisseur puis par une épaisseur infinie de verre, vu comme un milieu diélectrique d'indice $n_{\text{verre}} = 1,5$. L'environnement électrolytique, quant à lui, est modélisé par un milieu diélectrique d'indice $n_{\text{électrolyte}} = 1,33$, identique à de l'eau pure. La composition ionique de l'électrolyte n'est pas prise en considération ici, de même que la présence des groupements silane à la surface de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

Intégration des propriétés optiques complexes. Pour les matériaux dont la réponse optique dépend de la longueur d'onde, les données expérimentales des permittivités diélectriques complexes ϵ ont été exploitées. En particulier, pour l'or et l'argent métalliques, les données relèvent de l'étude de JOHNSON & CHRISTY. [10] Pour l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), les données sont issues des travaux de MOERLAND & HOOGENBOOM. [11] Quant aux oxydes d'or, si leur nature n'a pu être formellement identifiée, les données optiques ont été extraites des travaux de KIM : l'étude optique de KIM a en effet été effectuée sur des oxydes générés électrochimiquement, selon une méthode analogue à la nôtre, ce qui légitime d'autant plus d'avoir recours à ces paramètres. [12] La dépendance en longueur d'onde des permittivités diélectriques complexes des matériaux est disponible en annexe [FIGURE - ANNEXE - III.44].

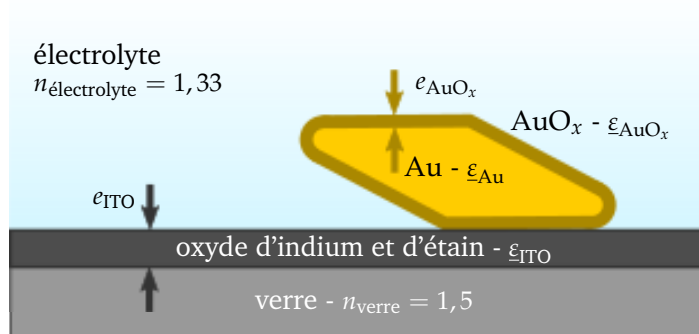


FIGURE III.23 – Éléments de modélisation du système électrochimique. La nanobipyramide décrite individuellement est placée dans un environnement diélectrique $n_{\text{électrolyte}}$ décrivant l'électrolyte support à la surface d'un substrat d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et de verre, décrits respectivement à partir des propriétés optiques expérimentales ϵ_{ITO} et de l'indice optique n_{verre} . Les propriétés optiques de la nanoparticule en tant que telle découlent des permittivités diélectriques complexes de l'or métallique ϵ_{Au} et des oxydes d'or ϵ_{AuO_x} .

2. Considérations techniques

Pour accéder numériquement à la section efficace d'extinction σ_{ext} de la nanobipyramide étudiée, le système modélisé est soumis à une excitation par une onde plane \vec{E} monochromatique orientée soit selon l'axe longitudinal soit selon l'axe transverse. Le recours à des ondes monochromatiques nécessite une étude menée à différentes longueurs d'onde dans un domaine d'intérêt. Numériquement, on accède alors à la puissance d'extinction P_{ext} en fonction de la longueur d'onde, si bien que la section efficace

d'extinction σ_{ext} puisse se déduire via

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{I_{\text{inc}}} = \frac{2 P_{\text{ext}}}{n_{\text{électrolyte}} c \varepsilon_0 \|\vec{E}\|^2} \quad \text{puisque} \quad I_{\text{inc}} = \frac{1}{2} n_{\text{électrolyte}} c \varepsilon_0 \|\vec{E}\|^2 \quad (\text{III.2})$$

Un exemple de réponse plasmonique calculée pour une nanobipyramide non oxydée indépendante sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) dans un milieu électrolytique est donnée en FIGURE III.24.

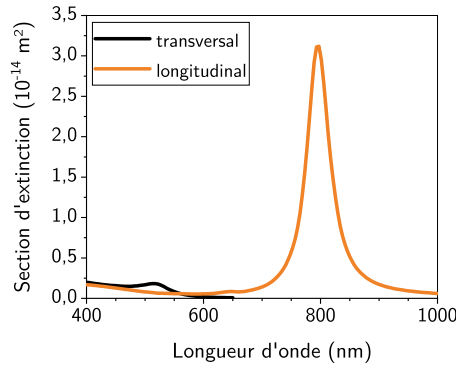


FIGURE III.24 – Section efficace d'extinction simulée d'une nanobipyramide non oxydée en milieu aqueux sur un substrat d'oxyde d'indium et d'étain et de verre. Les composantes transversales et longitudinales ont été simulées indépendamment à partir d'ondes planes de polarisations respectives orthogonales.

3. Description de la couche d'oxydes d'or

Devant la difficulté à localiser précisément les faces cristallines à la surface des nanobipyramides, une approche par oxydation sélective de certains domaines surfaciques par rapport à d'autres – $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ par exemple – n'a pas pu être envisagée. Qui plus est, un tel modèle aurait été difficile à implémenter numériquement, compte tenu de la multiplicité des interfaces – à savoir $\text{Au}|\text{AuO}_x$, $\text{Au}|\text{électrolyte}$ et $\text{AuO}_x|\text{électrolyte}$ – qui seraient alors à décrire. Seule une approche basée sur une oxydation homogène – non nécessairement uniforme – à l'échelle de toute la surface de la nanoparticule a été retenue.

Deux modes de croissance des oxydes d'or. La nanoparticule oxydée est équivalente à un système cœur-coquille dont le cœur est composé d'or métallique tandis que la coquille est formée d'oxydes d'or. Deux modes de croissance distincts ont été envisagés pour décrire l'oxydation de la surface des nanobipyramides. À ces modes de croissance, sont associées différentes géométries [FIGURE III.25], à savoir

- la *géométrie 1*, qui suppose une croissance uniforme de la couche d'oxydes d'or à l'échelle de tout le nano-objet, que ce soit au niveau de la base ou de la pointe. Une telle géométrie se traduit donc nécessairement par une modification du rapport de forme de l'objet au cours de la croissance des oxydes ;
- la *géométrie 2*, qui conserve le rapport de forme du nano-objet oxydé par rapport à l'objet initial. Ainsi, la répartition des oxydes à la surface de l'objet n'est plus uniforme mais le volume de l'or métallique et des oxydes d'or est conservé, par souci de comparaison avec la *géométrie 1*.

Il convient de signaler qu'une telle distinction entre géométries n'a pas de sens dans le cas des nanosphères dans la mesure où le rapport de forme n'est pas modifié par une oxydation uniforme de la surface d'or.

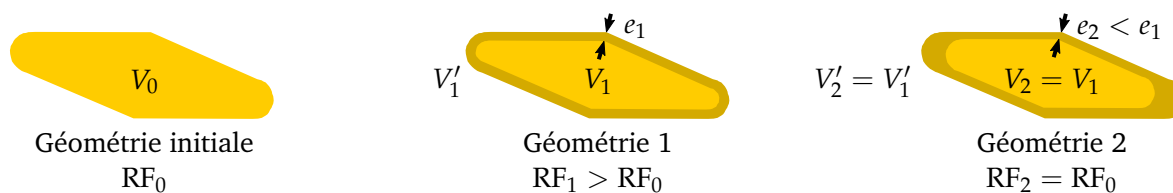


FIGURE III.25 – Approche graphique de deux modes de croissance de la couche d'oxydes d'or. La géométrie 1 suppose une croissance uniforme d'épaisseur e_1 de la couche d'oxydes, ce qui a pour effet de faire varier le rapport de forme RF_1 par rapport à l'objet initial. La géométrie 2, quant à elle, conserve le rapport de forme de l'objet initial $RF_2 = RF_0$ avec une répartition non uniforme de la couche d'oxydes. Pour comparer les résultats des deux approches, pour une épaisseur e_1 d'oxydes formée, les volumes d'or et d'oxydes d'or ont été conservés, soit encore respectivement $V_1 = V_2$ et $V'_1 = V'_2$.

Si ces différents modes n'ont pas nécessairement vocation à décrire explicitement un mode d'accroissement progressif, ils présentent néanmoins l'intérêt de pouvoir décorrélérer des effets pouvant être à l'origine du décalage plasmonique lors de l'oxydation de la nanoparticule d'or. Deux effets principaux sont à prendre en compte :

- d'une part, la quantité d'oxydes présents à la surface du nano-objet (\sim épaisseur) ;
- d'autre part, la répartition des oxydes à la surface des nanoparticules, c'est-à-dire l'effet de la modification du rapport de forme.

Quelle que soit la contribution considérée, son effet se traduit par un décalage vers le rouge : en effet, les oxydes d'or sont optiquement plus réfringents que ne l'est l'or lui-même [FIGURE - ANNEXE III.44] justifiant un décalage vers les hautes longueurs d'onde. Cet effet sera d'autant plus marqué que la quantité d'oxydes est importante. En cas d'oxydation uniforme, le rapport de forme du cœur d'or de la nanoparticule est augmenté ce qui se traduit là aussi par un décalage vers le rouge. On pourra noter par ailleurs que les géométries 1 et 2 permettent partiellement d'aborder les effets de l'hypothèse d'une croissance localisée et contrôlée par la nature des faces cristallines. Les deux géométries comparent une répartition uniforme et non uniforme des oxydes sur le nano-objet : l'oxydation des faces au voisinage de la pointe est donc privilégiée devant l'oxydation des faces latérales de la nanobipyramide dans le cas de la géométrie 2.

Des précautions nécessaires pour une comparaison des modèles. Concernant la géométrie 1, l'épaisseur de la couche d'oxydes a été mesurée en nombre de monocouches, notées MC. Une monocouche (MC) a été définie comme une épaisseur d'oxydes $e_{MC} = 0,3$ nm, c'est-à-dire une épaisseur moyenne entre les distances interréticulaires $d_{\{100\}}$ et $d_{\{111\}}$. Si le critère de monocouche a du sens à l'échelle d'une oxydation uniforme pour la géométrie 1, ce n'est plus le cas pour la géométrie 2 puisque l'épaisseur n'est pas définie de façon unique à l'échelle de tout l'objet. Aussi, par souci de comparaison entre les deux géométries, nous avons alors introduit le concept de monocouches équivalentes pour la géométrie 2 dès lors que les volumes d'or métallique et d'oxydes d'or seront identiques pour les deux géométries.

L'approche numérique présente néanmoins des limites importantes qu'il convient de garder en mémoire avant même l'interprétation des résultats. La couche d'oxydes est en effet décrite à travers des grandeurs optiques traduisant un comportement macroscopique du matériau, alors même que les épaisseurs d'oxydes considérées sont de l'ordre de quelques distances interatomiques. De fait, à une telle échelle, une description quantique serait plus appropriée, bien qu'inaccessible compte tenu du grand nombre d'atomes mis en jeu. On se retrouve ainsi à la limite de validité d'utilisation des données optiques expérimentales considérées dans le modèle. De fait, si les comportements qualitatifs ne font aucun doute, les conclusions quantitatives doivent être abordées avec davantage de précaution.

B. Approches numériques de l'effet des oxydes d'or sur la modulation plasmonique

Les effets de l'oxydation des nanoparticules d'or ont été abordés numériquement, conformément aux approches proposées précédemment. Une telle étude numérique a été menée dans l'objectif d'obtenir des informations complémentaires en ce qui concerne

- le (ou les) mécanisme(s) de croissance d'oxydes qui gouverne(nt) la modulation plasmonique sous contrôle potentiométrique ;
- le cas échéant, l'épaisseur de la couche d'oxydes uniforme mis en place au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique ;
- la décorrélation des effets de quantité d'oxydes (\sim épaisseur) et de rapport de forme pour les nanoparticules anisotropes.

À nouveau, rappelons que seule l'approche par croissance sur toute la surface de la nanoparticule a été envisagée.

1. Effet de la croissance homogène des oxydes sur la modulation plasmonique

Les sections efficaces d'extinction des nanobipyramides d'or non oxydées et oxydées ont été simulées pour différentes épaisseurs d'oxydes d'or pour la géométrie 1 ou pour différentes épaisseurs équivalentes dans le cas de la géométrie 2. Les résultats pour la résonance longitudinale et la résonance transversale sont donnés en FIGURE III.26.

a. Première approche qualitative

Quels que soient le mode de croissance considéré et le mode de résonance sondé, on observe un décalage vers le rouge de la bande plasmonique, d'autant plus marqué que l'épaisseur (ou l'épaisseur équivalente)

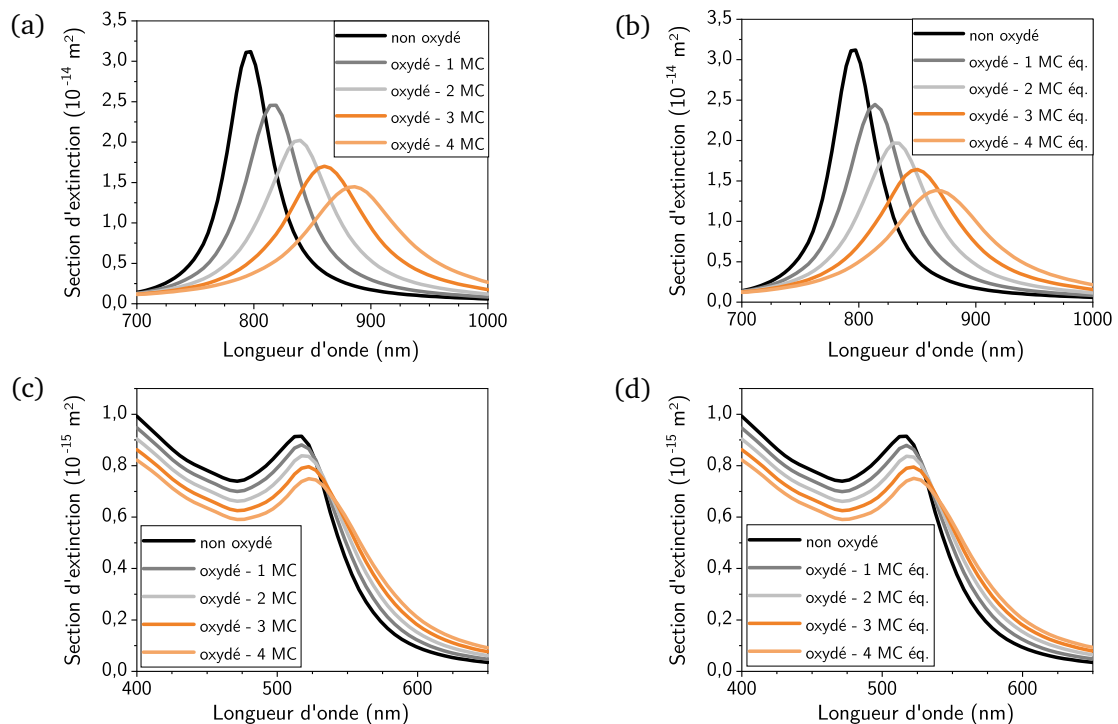


FIGURE III.26 – Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale et transversale d'une nanobipyramide non oxydée et oxydée selon la géométrie 1 (a & c) ou la géométrie 2 (b & d). Différentes épaisseurs d'oxydes sont considérées, exprimées en monocouches (MC) ou en monocouches équivalentes (MC éq.).

valente) d'oxydes d'or est importante [FIGURE III.26]. L'effet de l'oxydation est néanmoins plus intense dans le cas de la résonance longitudinale, puisque le décalage plasmonique atteint $\Delta\lambda_{\text{long},1} = 89$ nm contre $\Delta\lambda_{\text{trans},1} = 5$ nm pour la géométrie 1 avec 4 monocouches d'oxyde. On retrouve les mêmes évolutions pour la géométrie 2, si ce n'est que l'amplitude de la modulation plasmonique est plus faible avec $\Delta\lambda_{\text{long},2} = 68$ nm pour 4 monocouches équivalentes. En parallèle, on pourra noter un amortissement du maximum d'extinction, respectivement de 55 % et de 18 % pour les composantes longitudinales et transversales pour les deux géométries. Cette atténuation va de pair avec un élargissement de la bande plasmonique avec l'épaisseur d'oxydes. Ces résultats numériques tendent à valider une fois de plus la contribution des oxydes d'or à la modulation plasmonique, puisqu'ils concordent avec les observations expérimentales [FIGURE III.4 (c)].

Des comportements comparables pour d'autres géométries. L'étude a été étendue à d'autres géométries de nanoparticules, telles que les nanosphères [FIGURE III.27] et les nanobâtonnets [FIGURE III.28] dont les dimensions ont été adaptées aux électrodes utilisées expérimentalement. Les comportements plasmoniques sont qualitativement comparables au cas des nanobipyramides. Le décalage plasmonique des nanobâtonnets $\Delta\lambda_{\text{long},1} = 51$ nm et $\Delta\lambda_{\text{long},2} = 40$ nm [FIGURE III.28] est plus important que pour les nanosphères $\Delta\lambda_{\text{sph}} = 9$ nm [FIGURE III.27] du fait de l'effet d'anisotropie. Signalons néanmoins que l'amplitude de déplacement du plasmon est plus marquée pour la géométrie 1 que la géométrie 2, comme pour les nanobipyramides. L'ordre de grandeur des déplacements plasmoniques – de l'ordre de quelques nanomètres – est d'ailleurs parfaitement compatibles avec les observations expérimentales sur les nanosphères [FIGURE III.9 (a)].

On pourra noter également la proximité de comportement entre les réponses transversales des nanoparticules anisotropes avec la réponse plasmonique des nanosphères : l'amplitude de modulation est de l'ordre de $\Delta\lambda \sim 5 - 10$ nm avec une résonance centrée sur $\lambda \sim 520 - 550$ nm. On justifie de fait la méthodologie consistant à n'étudier que les effets sur la résonance transversale des nanobipyramides pour pouvoir étendre le résultat aux autres résonances transversales d'autres géométries ou au cas des nanosphères.

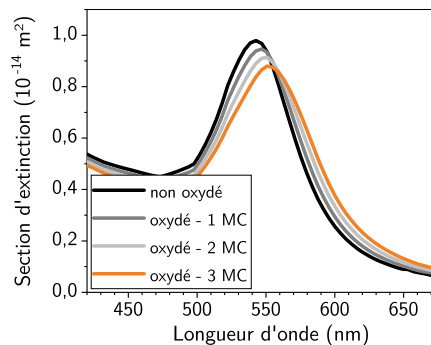


FIGURE III.27 – Section efficace d'extinction simulée de la résonance d'une nanosphère de 60 nm de diamètre non oxydée et oxydée. Différentes épaisseurs d'oxydes sont considérées, exprimées en monocouches (MC).

En parallèle, une autre description des nanobipyramides à l'aide d'un bicône à base carré a été évaluée numériquement, sans qu'une différence majeure ne soit observée par rapport au bicône de révolution [FIGURE - ANNEXE - III.45]. Cette géométrie présenterait néanmoins l'avantage de pouvoir aborder des oxydations sélectives et séquentielles des faces. Cette approche n'a néanmoins pas été explorée davantage numériquement : une telle distinction de faces cristallines n'est pas attendue expérimentalement, puisque les faces de la nanobipyramides appartiennent à une même famille de plan $\{hkl\}$, avec la même probabilité de s'oxyder.

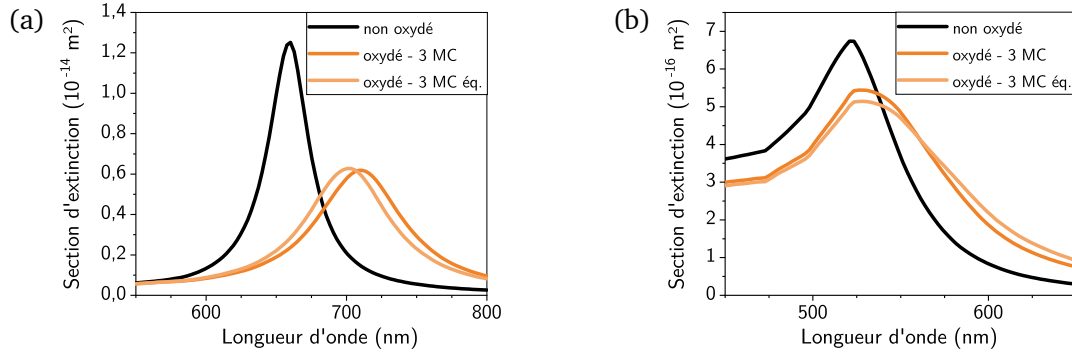


FIGURE III.28 – Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale (a) et transversale (b) d'un nanobâtonnet non oxydé et oxydé selon la géométrie 1 ou la géométrie 2. Seule l'épaisseur correspondant à 3 monocouches (MC) (ou 3 monocouches équivalentes) est représentée. Les nanobâtonnets ont été modélisés par un cylindre de rayon $r = 11$ nm et de hauteur $h = 28$ nm dont les extrémités sont des hémisphères également de rayon $r = 11$ nm.

b. Approche plus quantitative des modes de croissance

Le décalage plasmonique $\Delta\lambda$ relativement à la position du plasmon avant oxydation a été extrait des simulations numériques pour les deux géométries et les deux modes de résonance [FIGURE III.29 (a)]. L'élargissement de la bande longitudinale a également été déterminé via la mesure de la largeur à mi-hauteur [FIGURE III.29 (b)]. Numériquement, le décalage en longueur d'onde comme la largeur à mi-hauteur des bandes plasmoniques varie linéairement avec l'épaisseur de la couche d'oxydes, pour les deux modes de croissance. Ce résultat se justifie aisément, par l'ampleur de modifications morphologiques par rapport à l'état initial. Les variations des propriétés optiques ne représentent qu'une correction à l'ordre 1, puisque les épaisseurs mises en jeu sont très faibles devant les dimensions caractéristiques de l'objet de départ, soit $\frac{\epsilon_{\text{oxyde}}}{H} \ll 1$ et $\frac{\epsilon_{\text{oxyde}}}{R} \ll 1$.

Estimation de l'épaisseur d'oxydes dans le mode de croissance uniforme. Dans l'hypothèse d'une croissance uniforme, la simulation permet d'estimer l'épaisseur moyenne maximale d'oxydes atteinte sur une nanobipyramide au cours du cycle voltampérométrique. Le décalage maximal $\Delta\lambda \approx 45$ nm observé expérimentalement correspond donc à une épaisseur d'oxydes de l'ordre de $\epsilon_{\text{oxyde}} \sim 2,2 \text{ MC} \sim 0,7$ nm. On retrouve donc l'ordre de grandeur estimé par XPS, ce qui tend à valider l'efficacité de la modélisation.

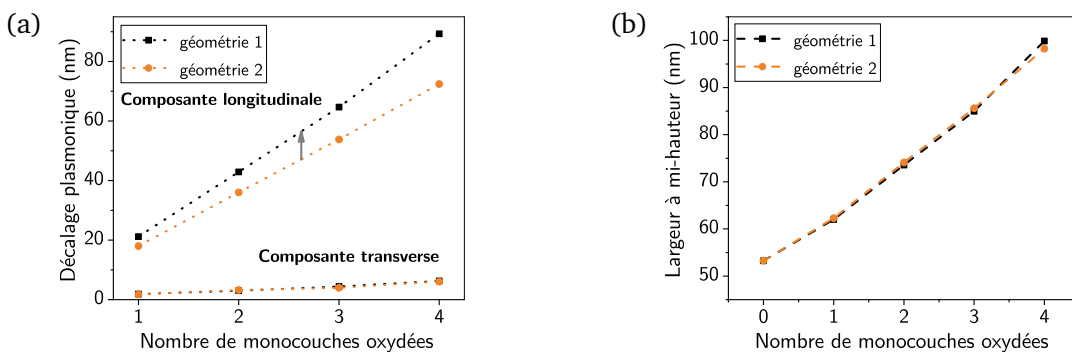


FIGURE III.29 – Comparaison des deux modes de croissance des oxydes d'or pour une nanobipyramide, évoluant soit selon la géométrie 1 ou la géométrie 2. (a) Comparaison du décalage plasmonique par rapport à la position initiale du plasmon pour les composantes longitudinale et transversale. La flèche grise illustre l'amplification du décalage plasmonique d'environ 15 % dans le cas de la géométrie 1 par rapport à la géométrie 2. (b) Estimation de l'élargissement de la bande plasmonique longitudinale par mesure de la largeur à mi-hauteur.

Nous avons ensuite comparé les données de largeur à mi-hauteur simulées [FIGURE III.29 (b)] et mesurées expérimentalement à différents potentiel E [TABLEAU III.5]. La largeur à mi-hauteur est peu impactée pour des potentiels d'électrode bas, c'est-à-dire dans le domaine d'existence de l'or métallique. Dès lors que l'oxyde peut être formé, l'élargissement s'accroît avec la valeur du potentiel E avec des largeurs à mi-hauteur qui peuvent correspondre à des épaisseurs de l'ordre de 2 à 3 MC. Là encore, pour $E = 1,8$ V/ERH, c'est-à-dire à un potentiel où la nanoparticule présente son état d'oxydation quasi maximal, on peut estimer l'épaisseur de l'oxyde $e_{\text{oxyde}} \sim 2,4$ MC. On retrouve à nouveau des épaisseurs comparables aux autres méthodes de détermination.

Potentiel d'électrode E (V/ERH)	0,6	1,0	1,4	1,8
Largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ (nm)	(55 ± 6)	(56 ± 3)	(61 ± 9)	(82 ± 9)

TABLEAU III.5 – Mesure expérimentale de l'élargissement de la bande plasmonique longitudinale à partir de la largeur à mi-hauteur en fonction du potentiel appliqué.

Une différence de comportement entre les deux modes de croissance. L'amplitude du décalage plasmonique est plus marqué d'environ 15 % dans le cas de la composante longitudinale simulée numériquement [FIGURE III.29 (a)]. Comment peut-on expliquer une telle différence de comportement ?

Du point de vue de la géométrie 1, deux effets se superposent pour expliquer le décalage $\Delta\lambda$ vers le rouge : l'augmentation du rapport de forme de contribution $\Delta\lambda_{\text{RF}}$ ainsi que l'augmentation de la quantité d'oxydes d'or de contribution $\Delta\lambda_{\text{qté oxydes}}$. Pour la géométrie 2, la conservation du rapport de forme, quant à elle, ne devrait pas contribuer à un décalage plasmonique $\Delta\lambda_{\text{RF}} \sim 0$. Par contre, l'accumulation plus marquée des oxydes au niveau des extrémités très sensibles à l'environnement devrait aboutir à un décalage plus intense que pour la géométrie 1, soit $\Delta\lambda_{\text{qté oxydes},1} < \Delta\lambda_{\text{qté oxydes},2}$. Compte tenu des résultats numériques [FIGURE III.29 (a)], l'effet prédominant au décalage reste la modification du rapport de forme de l'objet $\Delta\lambda_{\text{RF}}$, davantage encore que l'épaississement de la couche d'oxydes d'or $\Delta\lambda_{\text{qté oxydes}}$. Une étude plus complète pour réellement décorréler les deux effets est proposée plus loin.

c. Affinement des effets à l'origine du décalage plasmonique

Jusque là, la comparaison des simulations aux données expérimentales se limitait aux comportements extrêmes, c'est-à-dire à la position extrême atteinte par le plasmon. Aucune explication quant à l'évolution discontinue du plasmon longitudinal n'a encore été proposée. Une attention toute particulière a donc été portée aux variations discontinues prises par la position du plasmon pour les différentes géométries [TABLEAU III.6].

Nanoparticules	Sauts plasmoniques	Paliers plasmoniques relevés λ_{plasmon} (nm)									
AuNS	2	538	541	544							
AuNB (long.)	3	660	664	669	674						
AuNBP (long.)	6	779	783	787	792	796	804	...	812	...	821

TABLEAU III.6 – Nombre de sauts plasmoniques et de paliers observés au cours du balayage anodique pour différentes électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or. Les valeurs indiquées par ... sont des valeurs potentiellement manquantes non observées expérimentalement. Les électrodes à base de nanoparticules d'or ont été soumises à une expérience de voltampérométrie cyclique entre $E = 0,5$ et $2,0$ V/ERH à $v = 5$ mV · s⁻¹ dans une solution de nitrate de potassium [KNO₃] = $0,1$ mol · L⁻¹.

Pour toutes les géométries étudiées, les sauts plasmoniques sont de l'ordre de $\Delta\lambda \approx 4$ nm, sauf dans le cas des nanobipyramides où certains paliers pourraient être difficilement observables. Cette évolution par sauts successifs de même amplitude laisse supposer un épaississement progressif et de pas constant de la couche d'oxydes. Ce comportement, en apparence identique pour tous les objets, ne traduit *a priori* pas un procédé d'oxydation analogue pour chaque morphologie : l'épaisseur d'oxydes nécessaire

pour observer un saut $\Delta\lambda$ donné est plus grande pour des nanosphères que pour des nanobâtonnets ou encore des nanobipyramides [FIGURE III.29 (a)].

On peut donc supposer que les sauts plasmoniques sont dus à des oxydations successives de monocouches pour chaque type de nano-objet, avec des épaisseurs de monocouche variables selon la nature de la nanoparticule. À partir des simulations [FIGURE III.29 (a)], on peut donc estimer l'épaisseur de la monocouche $e_{MC,AuNS}$, $e_{MC,AuNB}$ et $e_{MC,AuNBP}$ pour observer un saut de plasmon $\Delta\lambda = 4$ nm dans le mode de croissance uniforme (géométrie 1) pour chaque géométrie [TABLEAU III.7].

Nanoparticules	Épaisseur de la monocouche $e_{MC,i}$	
AuNS	(0,30 ± 0,05) MC	(0,090 ± 0,015) nm
AuNB (long.)	(0,10 ± 0,02) MC	(0,030 ± 0,006) nm
AuNBP (long.)	(0,08 ± 0,01) MC	(0,024 ± 0,003) nm

TABLEAU III.7 – Estimation de l'épaisseur de la monocouche d'oxydes d'or nécessaire pour observer un saut plasmonique $\Delta\lambda = 4$ nm d'après les calculs réalisés en considérant la géométrie 1. i désigne soit une nanosphère, un nanobâtonnet ou une nanobipyramides. La seconde colonne donne les résultats en monocouches de référence $e_{MC} = 0,3$ nm.

Les épaisseurs des monocouches à l'origine d'un saut plasmonique donné peuvent être mises en parallèle avec les distances interréticulaires caractéristiques pour les géométries de nanoparticules considérées. Pour les nanosphères, l'épaisseur de la monocouche est comparable à la distance interplanaire $d_{\{100\}}$, $d_{\{110\}}$ ou $d_{\{111\}}$ avec $d \approx 0,2$ nm. Ce constat fait écho aux faces cristallines majoritairement présentes en surface de ces nanoparticules, décrites au chapitre II, à partir desquelles peut croître la couche d'oxydes. Dans le cas des nanobipyramides, les faces latérales sont décrites par des indices de MILLER élevés, tels que $\{117\}$. Pour de telles faces, la distance interréticulaire $d_{\{117\}}$ est de 0,057 nm, c'est-à-dire proche du double de l'épaisseur de monocouche déterminée numériquement. Le cas des nanobâtonnets constitue une situation intermédiaire entre la nanosphère et la nanobipyramide.

En s'appuyant sur la comparaison des épaisseurs de monocouche $e_{MC,i}$ avec des distances interplanaires caractéristiques des nano-objets étudiés, on peut identifier les surfaces d'or à partir desquelles l'oxydation de l'or a lieu. Ce modèle intègre donc la réalité géométrique de l'objet en surface à travers l'épaisseur des monocouches d'oxydes accessibles. Il ne nécessite que la connaissance d'un état de surface moyen et ne présuppose en rien l'existence d'une structuration cristalline étendue en surface. Ainsi, les présents résultats plaident toujours plus en faveur d'une oxydation par couches successives. Rien ne permet en revanche de distinguer un mode d'oxydation uniforme d'un mode non uniforme.

2. Déconvolution des effets de quantité d'oxydes et de rapport de forme

En comparant les modes de croissance de la couche d'oxydes, deux effets cumulatifs ont été mis en évidence pour expliquer le décalage vers le rouge de la résonance plasmonique : l'effet de la quantité d'oxydes d'or ainsi que sa répartition à la surface de la nanoparticule.

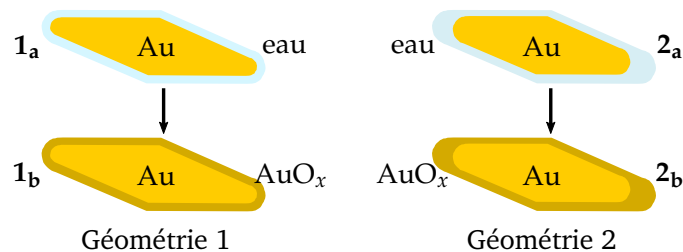


FIGURE III.30 – Principe de la déconvolution des effets de quantité d'oxydes et de rapport de forme. La comparaison avec la nanoparticule oxydée ne s'appuie pas sur la référence de la nanoparticule initiale mais sur la réponse plasmonique du cœur métallique nu, représenté en jaune clair.

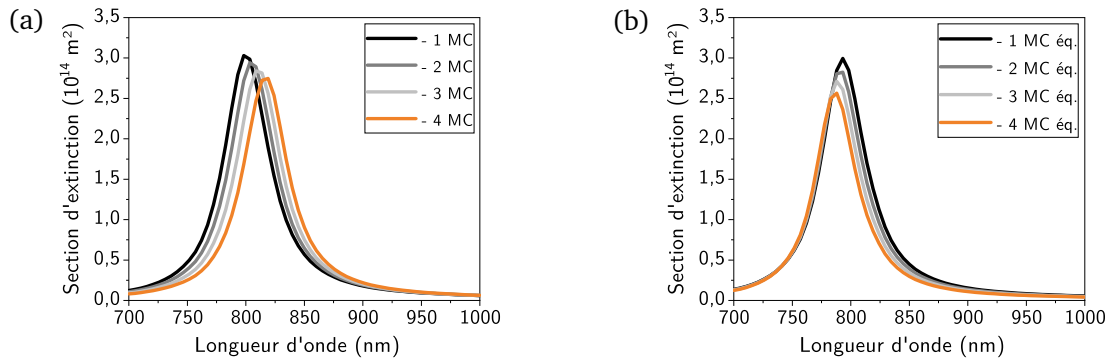


FIGURE III.31 – Sections efficaces d’extinction simulées associées au cœur métallique des nanoparticules oxydées selon la géométrie 1 - objet **1_a** (a) ou la géométrie 2 - objet **2_a** (b). La coquille oxydée a été remplacée par le milieu électrolytique pour la simulation. Les indications –1 MC par exemple correspond à la signature du cœur métallique de la nanoparticule oxydée avec l’équivalent d’une monocouche d’oxydes d’or. Pour les deux systèmes, le volume d’or métallique est toujours identique pour un même nombre de monocouches retirées.

Des premières simulations numériques ont permis d’illustrer la contribution *a priori* prépondérante de l’effet de répartition (modification du rapport de forme). La référence que nous avons prise pour mesurer le décalage en longueur d’onde était la nanoparticule initiale non oxydée. Afin de conclure sur l’effet réel de la répartition des oxydes d’or indépendamment de l’influence du rapport de forme, nous avons donc comparé les systèmes cœur-coquille oxydés au système composé uniquement du cœur métallique [FIGURE III.30].

Des simulations ont été donc réalisées pour déterminer la réponse spectrale du cœur métallique **1_a** et **2_a** des nanoparticules oxydées dans les géométries 1 et 2, c’est-à-dire pour une structure où la coquille d’oxydes d’or a été remplacée par le milieu environnant d’indice $n_{\text{électrolyte}} = 1,33$. Les résultats sont rassemblées en FIGURE III.31. Dans le cas **1_a**, le décalage vers le rouge est lié à l’augmentation du rapport de forme. Pour l’objet **2_a** de rapport de forme constant, seule la contribution de la taille de la nanoparticule est à prendre en compte dans le décalage vers les basses longueurs d’onde. L’abaissement de l’intensité d’extinction relève, quant à elle, de la diminution de la quantité d’or au sein du cœur métallique, à mesure que le nombre de monocouches retirées augmente.

Les sections efficaces d’extinction du cœur métallique et de la nanoparticule oxydée sont comparées graphiquement sur la FIGURE III.32. Ces données mettent en évidence que le décalage plasmonique

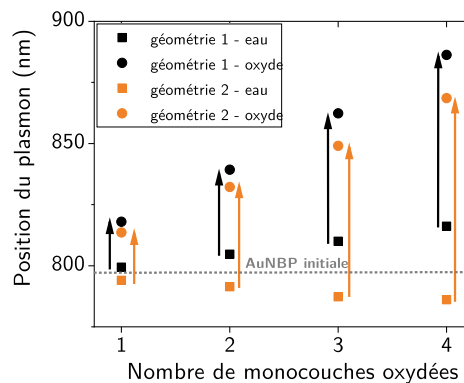


FIGURE III.32 – Comparaison entre la position du plasmon issue des sections efficaces d’extinction simulées pour le cœur métallique **1_a** et **2_a** et de la nanoparticule oxydée **1_b** et **2_b** pour les géométries 1 et 2. La référence pour le décalage spectral correspond au cœur métallique de la nanoparticule oxydée pour laquelle la coquille d’oxydes a été substituée par le milieu électrolytique, noté eau ici.

relatif au cœur métallique (1_a et 2_a) est alors plus important pour la géométrie 2 que pour la géométrie 1. Ce résultat est opposé à ce qui avait été observé lorsque la référence correspondait à la nanoparticule non oxydée. Malgré un rapport de forme conservé pour la géométrie 2, l'écart plasmonique entre 2_a et 2_b est plus marqué du fait de l'accumulation plus grande des oxydes au voisinage des extrémités. Cet effet prédomine par rapport à son équivalent pour la géométrie 1 entre 1_a et 1_b puisque 1_a présente déjà un état initial décalé vers le rouge par rapport à l'objet initial. De fait, on réduit d'autant plus l'effet global observé pour la géométrie 1.

Les modèles numériques ont prouvé leur efficacité pour décrire le comportement plasmonique de nanoparticules oxydées. Ce succès invite à considérer que les simulations puissent également être utilisées à des fins prédictives pour des objets de géométrie différentes.

C. Vers une prédiction numérique de la modulation plasmonique

La comparaison des données simulées et expérimentales pour les nanobipyramides permet d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxydes d'or à tout instant du voltampérogramme plasmonique, c'est-à-dire pour tout palier plasmonique. Ce procédé peut être également envisagé en sens inverse. L'outil numérique peut être utilisé pour prédire le décalage plasmon d'un nano-objet donné, à partir d'une épaisseur d'oxydes supposée. On pourrait ainsi prévoir la position, en longueur d'onde uniquement, des différents paliers du voltampérogramme plasmonique.

Effet du rapport de forme sur la modulation plasmonique atteignable. Il apparaît intéressant de s'intéresser à des objets qui diffèrent par leur rapport de forme, puisque cet effet est prépondérant dans la modulation plasmonique. Le décalage atteignable pour des objets de volume identique mais de rapports de forme différents [FIGURE III.33] a été calculé. Les spectres simulés avant et après oxydation sur une épaisseur $e_{\text{oxyde}} = 3$ MC selon la géométrie 1 sont présentés sur la FIGURE III.34.

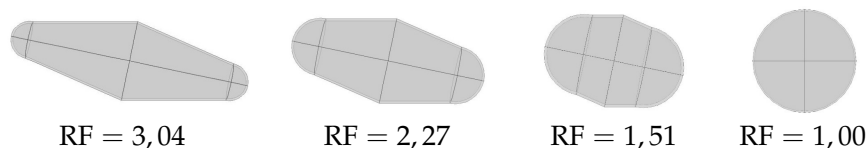


FIGURE III.33 – Illustration graphique de la modulation du rapport de forme pour des nano-objets de volume identique évoluant de la nanobipyramide à la nanosphère.

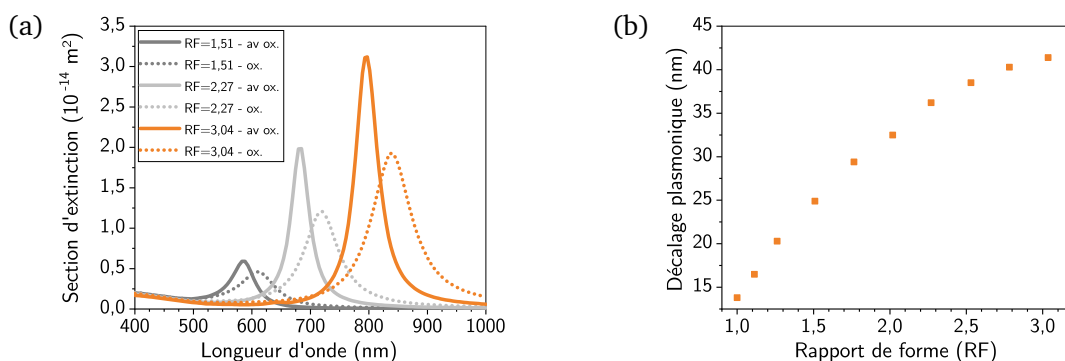


FIGURE III.34 – Sections efficaces d'extinction simulées pour des nano-objets de volume identique et de rapport de forme différent avant et après oxydation sur une épaisseur $e_{\text{oxyde}} = 3$ MC selon la géométrie 1 (a) et décalage plasmonique associé en fonction du rapport de forme (b).

Ces simulations illustrent à nouveau l'effet des oxydes sur des nanoparticules plus ou moins anisotropes : le décalage plasmonique est d'autant plus marqué que le rapport de forme est important, pour une épaisseur d'oxydes comparable [FIGURE III.34 (a) et (b)]. En allant plus loin, elles donnent accès à une estimation de la modulation plasmonique qui pourrait être observée par activation électrochimique. Cependant, il convient de signaler que ces modélisations présupposent qu'il soit possible de contrôler l'épaisseur de la couche d'oxydes générée expérimentalement, ce qui reste particulièrement difficile à mettre en œuvre à partir de techniques électrochimiques.

Ce qui fait la force des simulations basées la méthode des éléments finis, c'est la grande adaptabilité du modèle notamment en ce qui concerne la structure cœur-coquille. En l'occurrence, nous l'avons donc adapté d'un système Au@AuO_x à un système Au@Ag pour éprouver l'hypothèse expliquant les phénomènes plasmoniques liés à la présence d'argent au sein des nanoparticules.

D. Extension de l'approche numérique illustrant l'effet de l'argent sur la modulation plasmonique

En PARTIE 1. D., nous avons mis en évidence un décalage plasmonique hypsochrome au cours du balayage cathodique sur des électrodes modifiées à base de nanobipyramides et de nanobâtonnets. Ce phénomène a été attribué à un dépôt d'argent métallique pur, issu de l'alliage de surface qui constitue les premières épaisseurs des nano-objets.

Pour vérifier la viabilité d'une telle hypothèse, nous avons effectué une simulation qui vise à étudier qualitativement l'effet d'un dépôt d'argent métallique à la surface d'une nanobipyramide d'or. Les sections efficaces d'extinction simulées pour une nanoparticule nue et pour une nanoparticule recouverte d'une monocouche d'argent sont données en FIGURE III.35. Un décalage de $\Delta\lambda = 9$ nm vers le bleu ainsi qu'une exaltation du signal sont observés en présence de la couche d'argent, ce que l'on peut aisément relier au caractère faiblement réfringent de l'argent métallique [FIGURE - ANNEXE III.44]. Cette simulation confirme qualitativement l'hypothèse d'un dépôt d'argent de surface dans le domaine de potentiel entre $E = 0,5$ et $0,9$ V/ERH. Par contre, il est difficile de conclure quantitativement sur un tel effet : la quantité d'argent déposée reste délicate à estimer, même en connaissant la quantité totale d'argent intégré dans le matériau.

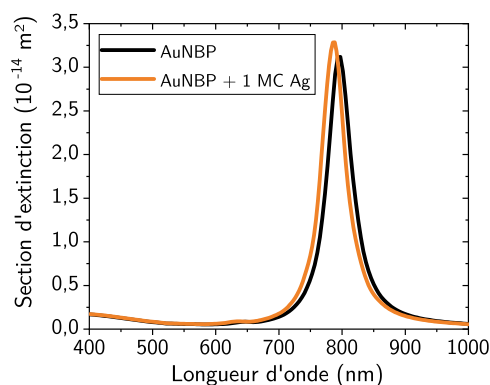


FIGURE III.35 – Sections efficaces d'extinction simulées d'une nanobipyramide non oxydée et d'une nanobipyramide présentant une monocouche homogène d'argent métallique d'épaisseur $e = 0,3$ nm. La monocouche d'argent sera formée au cours du second cycle cathodique par réduction sélective de l'argent à la surface de l'objet déjà réduit du point de vue de l'or.

À termes, les simulations pourront ainsi être approfondies en lien avec la composition réelle des nano-objets, notamment des nanobâtonnets dont l'argent n'est incorporé qu'au cours de la phase de germination. Une étude comparable au cas des oxydes d'or devrait alors permettre d'approfondir la localisation du dépôt de l'argent par comparaison entre expériences et simulations.

PARTIE 3. Spectroélectrochimie plasmonique à l'échelle de nanoparticules uniques

Étudier la modulation plasmonique sous contrôle de potentiel à l'échelle macroscopique revient à examiner la réponse moyenne du comportement individuel des nanoparticules. Comme illustré précédemment, cette réponse moyenne se traduit par une modulation discontinue, réversible et hystérétique de la position du plasmon, dont l'origine n'est pas encore totalement tranchée. Les simulations numériques ont mis en évidence le lien entre la discontinuité des positions plasmoniques et la croissance par couches successives des oxydes d'or, sans pour autant identifier si l'oxydation a lieu de manière homogène ou sélective.

Accéder aux réponses plasmoniques des objets individuels permettrait de conclure quant aux modes de croissance des oxydes. En cas de réponses comparables entre différentes nanoparticules, on peut donc s'attendre à une oxydation indifférente aux caractéristiques cristallines des faces, qui ne serait fonction uniquement que de la géométrie globale du nano-objet. Si, au contraire, une distinction nette intervient, c'est donc que l'état de surface (facettes) joue donc un rôle prépondérant. Dans cette perspective, nous avons donc amorcé des études couplées à l'échelle de la nanoparticule unique par spectroscopie par modulation spatiale. Ces études ne sont encore que préliminaires à ce stade.

Les manipulations de spectroscopie par modulation spatiale ont été menées à l'institut Lumière-Matière (iLM) auprès d'Emmanuel COTTANCIN et de Christophe BONNET de l'équipe Agrégats et nanostructures.

On se propose dans un premier temps de revenir sur les fondamentaux de la spectroscopie par modulation spatiale et d'illustrer les adaptations mises en place pour en développer une version couplée à l'électrochimie. Les premiers résultats obtenus avec ce dispositif – pour l'heure sans contrôle de potentiel – seront discutés à la suite de cette introduction.

A. Principe de la spectroscopie par modulation spatiale

Accéder à la signature spectrale d'un nano-objet unique revient à déterminer ses propriétés d'absorption et de diffusion, dont la section efficace d'extinction σ_{ext} est le reflet, dans la mesure où

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}} \quad (\text{III.3})$$

avec σ_{abs} et σ_{diff} les sections efficaces respectivement d'absorption et de diffusion de l'objet. Si on considère un nano-objet placé dans un faisceau lumineux focalisé de puissance incidente P_{inc} , la puissance lumineuse transmise P_{trans} permet de remonter à la puissance lumineuse d'extinction P_{ext} . Si l'ouverture numérique de l'objectif est suffisamment faible, la puissance lumineuse diffusée collectée sera négligeable, si bien que

$$P_{\text{trans}} \approx P_{\text{inc}} - (P_{\text{abs}} + P_{\text{diff}}) = P_{\text{inc}} - P_{\text{ext}} \quad (\text{III.4})$$

En se plaçant dans des conditions telles que le nano-objet est de taille négligeable devant la taille du faisceau lumineux, l'irradiance incidente I_{inc} à l'échelle de l'objet, placé au centre du faisceau, peut être considérée comme uniforme. Dans l'approximation locale, la puissance d'extinction est alors directement proportionnelle à l'irradiance incidente à son centre via la section efficace d'extinction

$$P_{\text{ext}} = \sigma_{\text{ext}} I_{\text{inc}} \quad (\text{III.5})$$

Pour un objet placé à la position (x, y) , la comparaison de la puissance incidente et de la puissance transmise en (x, y) , donne accès à la section efficace d'extinction selon

$$\Delta P(x, y) \equiv P_{\text{inc}}(x, y) - P_{\text{trans}}(x, y) = P_{\text{ext}}(x, y) = \sigma_{\text{ext}} I_{\text{inc}}(x, y) \quad (\text{III.6})$$

où $I_{\text{inc}}(x, y)$ désigne l'irradiance incidente au niveau de l'objet en (x, y) dont la position est définie relativement au centre du faisceau lumineux en $(0, 0)$. En normalisant par P_{inc} , il vient

$$\left(\frac{\Delta P}{P_{\text{inc}}}\right)(x, y) = \sigma_{\text{ext}} \left(\frac{I_{\text{inc}}}{P_{\text{inc}}}\right)(x, y) = \sigma_{\text{ext}} I_{\text{inc,N}}(x, y) \quad (\text{III.7})$$

où $I_{\text{inc,N}}$ correspond au profil normalisé du faisceau lumineux.

Dans des conditions optimales, la section efficace d'extinction σ_{ext} devrait pouvoir être mesurée directement. Expérimentalement, la différence ΔP entre la puissance incidente et la puissance transmise, est si faible – de l'ordre de 3 à 5 ordres de grandeur – devant la puissance incidente P_{inc} qu'elle est perdue dans les fluctuations expérimentales de l'intensité de la lampe. Pour faire face à ce problème, l'échantillon est mis à osciller spatialement selon une direction quelconque dans le plan focal. Ainsi, pour une oscillation arbitraire selon l'axe (Ox) , avec un objet en (x_0, y_0) vis-à-vis d'un faisceau centré en $(0, 0)$, la position temporelle de l'objet vérifie

$$x(t) = x_0 + \delta_x \sin(2\pi f t) \quad (\text{III.8})$$

$$y(t) = y_0 \quad (\text{III.9})$$

avec δ_x et f respectivement l'amplitude et la fréquence des oscillations. Ainsi, pour de faibles amplitudes d'oscillation, la dépendance temporelle de (III.7) se développe, à l'ordre 2, en

$$\left(\frac{\Delta P}{P_{\text{inc}}}\right)(t) = \underbrace{\sigma_{\text{ext}} \left[I_{\text{inc,N}}(x_0, y_0) + \frac{1}{4} \delta_x^2 \frac{\partial^2 I_{\text{inc,N}}}{\partial x^2} \right]_{(x_0, y_0)}}_{p_0} \quad (\text{III.10})$$

$$+ \underbrace{\left[\sigma_{\text{ext}} \delta_x \frac{\partial I_{\text{inc,N}}}{\partial x} \right]_{(x_0, y_0)}}_{p_1} \sin(2\pi f t) \quad (\text{III.11})$$

$$- \underbrace{\left[\frac{1}{4} \sigma_{\text{ext}} \delta_x^2 \frac{\partial^2 I_{\text{inc,N}}}{\partial x^2} \right]_{(x_0, y_0)}}_{p_2} \cos(2\pi(2f)t) \quad (\text{III.12})$$

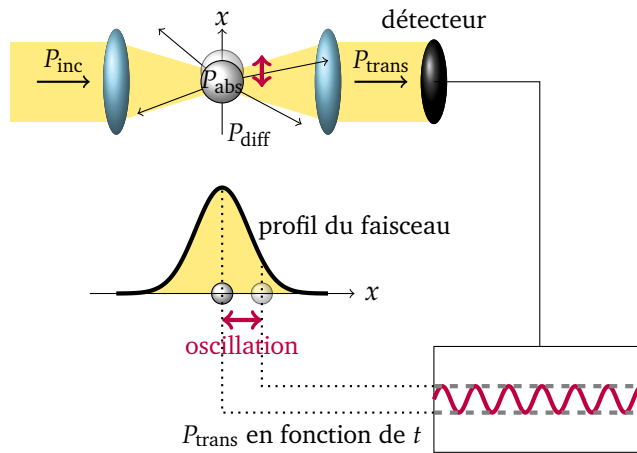


FIGURE III.36 – Principe de la spectroscopie par modulation spatiale. L'échantillon est mis à osciller spatialement à une fréquence f au sein d'un faisceau lumineux gaussien. La puissance transmise est collectée par un détecteur au cours du temps.

La décomposition du signal met ainsi en évidence un terme constant auquel s'ajoutent les harmoniques d'ordre 1 et 2. Il est difficile d'extraire l'information du terme constant, comme dans le cas statique. Par contre, l'analyse des signaux d'ordre 1 et d'ordre 2, de coefficients p_1 et p_2 respectivement aux fréquences f et $2f$, donne accès à σ_{ext} , connaissant le profil normalisé du faisceau lumineux $I_{\text{inc},N}$ [FIGURE III.36].

L'acquisition des signaux à la fréquence f ou $2f$ permet donc de repérer spatialement la localisation des objets, pour lesquels $\sigma_{\text{ext}} \neq 0$, via l'apparition de signaux non nuls à la position précise des nano-objets. Ce n'est qu'une fois qu'ils auront été repérés qu'une caractérisation spectrale pourra être menée. Pour expliciter davantage la démarche expérimentale, on se propose de revenir sur la mise en œuvre d'un tel dispositif.

B. Mise en œuvre expérimentale de la spectroélectrochimie par modulation spatiale

Le dispositif expérimental de spectroscopie par modulation spatiale, accessible au sein de l'équipe Agrégats et nanostructures de l'institut Lumière-Matière (iLM), a été validé dans le cadre de l'étude des nano-objets d'or individuels, notamment des nanobipyramides d'or. [13, 14] La technique en question a ainsi été adaptée pour permettre une acquisition sous contrôle électrochimique en solution aqueuse.

1. Dispositif expérimental initial

La FIGURE III.37 présente une représentation schématique du montage de spectroscopie par modulation spatiale.

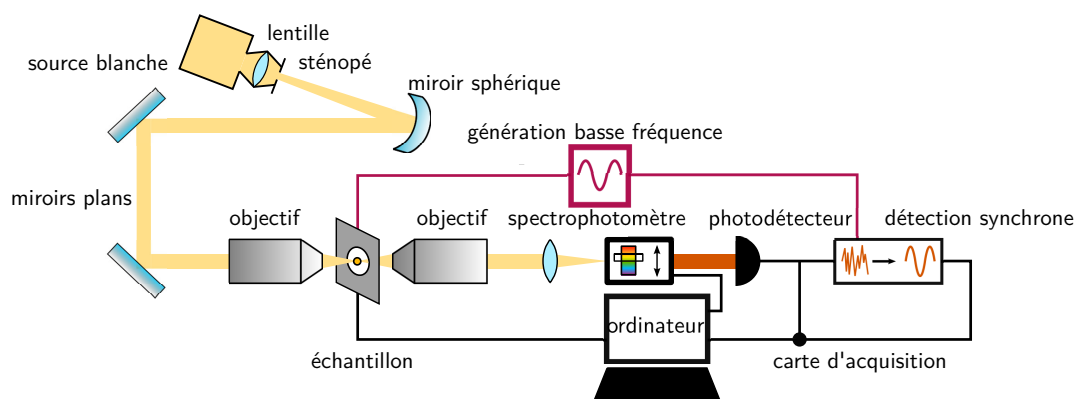


FIGURE III.37 – Représentation schématique du dispositif expérimental du montage de spectroscopie par modulation spatiale. Figure inspirée de [14].

La lumière d'une source blanche, passée à travers un sténopé, est collimatée en un faisceau lumineux à l'aide d'un miroir sphérique puis condensée localement en un point via un objectif au niveau de l'échantillon : l'échantillon est en effet positionné sur un support piézoélectrique translatable dans le plan focal du faisceau. Le support oscille sinusoidalement avec une amplitude $\delta = 0,8 - 1,2 \mu\text{m}$ à une fréquence $f = 170 \text{ Hz}$ imposée par un générateur basse fréquence (GBF). La lumière transmise, à l'issue du passage par l'échantillon, est collectée par un objectif de faible ouverture numérique, condensée et analysée au cours du temps par un spectrophotomètre, dont la longueur d'onde d'acquisition peut être modulée (400 – 900 nm). Le signal capté par le détecteur est à la fois acquis par l'ordinateur et envoyé vers un amplificateur à détection synchrone², qui, par multiplication avec le signal de référence du générateur basse fréquence, permet d'extraire les composantes p_1 et p_2 respectivement de la première et de la seconde harmonique du signal transmis.

2. La détection synchrone permet notamment de s'affranchir du bruit dont la phase est aléatoire, contrairement aux signaux d'intérêt aux fréquences f et $2f$.

Compte tenu du procédé d'acquisition du signal, il résulte deux principaux modes d'utilisation d'un tel dispositif expérimental, à savoir l'acquisition d'une cartographie à une longueur d'onde donnée en se déplaçant sur une zone préalablement définie ou l'acquisition de spectres d'extinction en un point donné.

2. Acquisition cartographique

Pour acquérir le spectre de nanoparticules individuelles, il est nécessaire de les localiser préalablement sur l'échantillon.

Brièvement, l'acquisition cartographique consiste à balayer une zone de l'échantillon, via des déplacements de pas régulier dans les deux directions du plan. Pour chaque point sondé, le signal à la fréquence f ou $2f$ est acquis pour reconstituer une cartographie de la zone. Un exemple de cartographie, acquis à la fréquence $2f$, pour une électrode modifiée à base de nanobipyramides d'or est proposé en FIGURE III.38. Sur cette image, on peut distinguer la signature caractéristique des objets diffusants en certains points de l'espace via la présence de motifs, avec un lobe sombre entouré de lobes clairs et intenses. Il faut signaler que la longueur d'onde d'étude doit être adaptée au domaine d'extinction de l'objet que l'on cherche à détecter. Par ailleurs, la taille des motifs est bien plus étendue que ne l'est l'objet lui-même, du fait de la limitation par la diffraction. Ainsi, l'échantillon en question doit être suffisamment peu dense pour permettre la détection d'un unique objet dans une zone donnée. Les conditions de préparation de tels échantillons ont déjà été détaillées dans le chapitre II et chacun d'entre eux a donc toujours été observé préalablement au microscope électronique à balayage pour s'assurer d'une faible densité de couverture de l'ordre de $1 \text{ part.} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

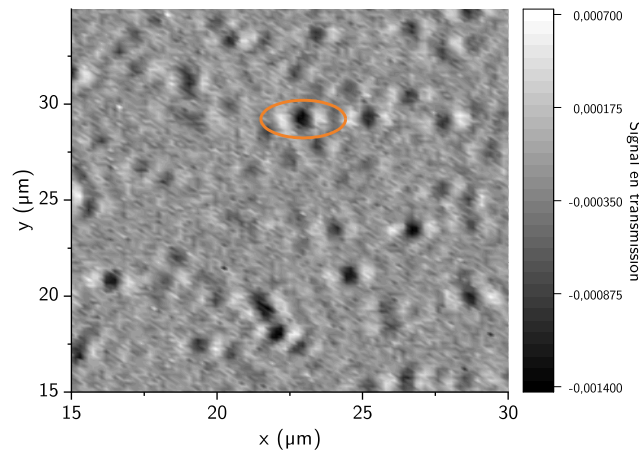


FIGURE III.38 – Exemple de cartographie par spectroscopie par modulation spatiale à la fréquence $2f$ dans l'air pour un échantillon de nanobipyramides greffées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain. L'acquisition a été effectuée pour une longueur d'onde $\lambda = 710 \text{ nm}$ à une fréquence d'oscillations $f = 170 \text{ Hz}$ pour des pas de 200 nm . L'ellipse en orange présente l'allure du signal caractéristique d'un nano-objet diffusant.

À l'issue de la cartographie, il reste difficile d'identifier la nature de l'objet à l'origine du signal en $2f$, si ce n'est par l'amplitude du signal. Pour s'assurer du fait qu'il s'agit bien d'une signature propre à une nanoparticule d'or, il est nécessaire d'acquérir le spectre d'extinction de l'objet ce qui peut être effectué puisqu'il est désormais localisé à l'échelle de l'échantillon.

3. Acquisition spectrale

La réponse spectrale d'un objet dans une fenêtre de longueurs d'onde peut être obtenue à partir du signal $2f$ au point de localisation. Dans la mesure où le signal transmis p_2 est proportionnel à σ_{ext} , la réponse en longueur d'onde traduit donc le comportement spectroscopique du nano-objet sondé.

Des spectres de nanoparticules individuelles acquis sur des électrodes modifiées de faible densité sont donnés en FIGURE III.39. On y observe des résonances plasmon dont les maxima en longueur d'onde sont proches l'un de l'autre, avec une variation de $\Delta\lambda \approx 3$ nm pour les nanosphères et $\Delta\lambda = 10$ nm pour les nanobipyramides. Ces faibles dispersions sont de premiers indices de la qualité de l'échantillon en termes de polydispersité. Néanmoins, pour en juger explicitement, il est nécessaire d'effectuer un traitement statistique, ce qui est fastidieux compte tenu de la faible densité particulaire et de temps d'acquisition afférents.

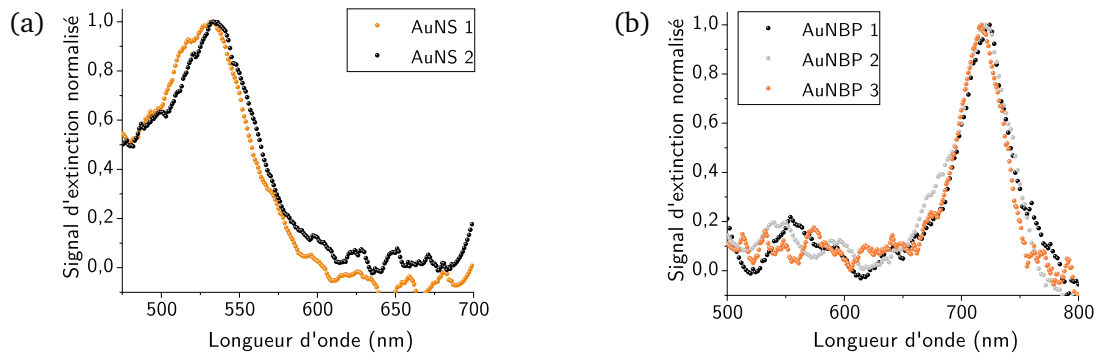


FIGURE III.39 – Spectres d'extinction normalisés mesurés dans l'air par spectroscopie de modulation spatiale pour des nanoparticules d'or individuelles greffées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain. (a) Nanosphères d'or. (b) Nanobipyramides d'or. Les données spectrales ont été partiellement lissées pour éliminer une part du bruit numérique de la mesure.

Le dispositif existant a nécessité quelques adaptations, pour pouvoir caractériser le comportement plasmonique des nanoparticules d'or sous contrôle de potentiel en solution aqueuse.

4. Adaptation du dispositif à la mesure spectroélectrochimique

Des études menées dans des environnements liquides avaient déjà été menées par le passé pour déterminer l'intérêt des nanobipyramides en tant que sondes pour déterminer l'indice optique du milieu. [14] Pour autant, le dispositif d'immersion de l'échantillon utilisé n'était pas adapté à des mesures électrochimiques. Un nouveau dispositif a donc été développé, en s'inspirant du montage préalablement employé pour les études en spectroélectrochimie sur des électrodes modifiées.

Mise en place du dispositif spectroélectrochimique à l'échelle de la nanoparticule unique. Un support, développé en impression 3D, a été conçu pour s'adapter au socle de la platine piézoélectrique assurant l'oscillation de l'échantillon. Le support en question permet d'accueillir une cuve en quartz ainsi que de stabiliser une lame de verre de 1,1 mm d'épaisseur recouverte d'oxyde d'indium et d'étain et de nanoparticules d'or. Des interstices permettent l'insertion de la contre-électrode et d'une électrode

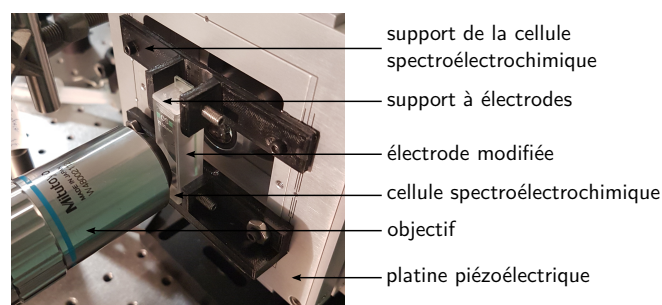


FIGURE III.40 – Photographie annotée du dispositif spectroélectrochimique mis en place. Les électrodes sont connectées à un potentiostat placé à proximité du dispositif optique.

de pseudo-référence, c'est-à-dire respectivement un fil de platine torsadé et un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent [FIGURE III.40].

Validation du dispositif. Un échantillon de nanobipyramides d'or a été étudié dans un milieu électrolytique de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sans contrôle de potentiel, pour s'assurer de la capacité du dispositif à acquérir un spectre de nano-objet unique. Les spectres associés sont représentés sur la FIGURE III.41. Malgré la multiplication des interfaces du fait de la cuve en quartz, le signal collecté reste suffisamment intense pour pouvoir acquérir un spectre dont le maximum d'extinction est centré vers $\lambda_{\text{max}} \approx 815 \text{ nm}$. Un décalage plasmonique de près de $\Delta\lambda \approx 20 \text{ nm}$ par rapport à la suspension nanoparticulaire est à noter, ce qui peut s'expliquer par la contribution de l'oxyde d'indium et d'étain particulièrement réfringent.

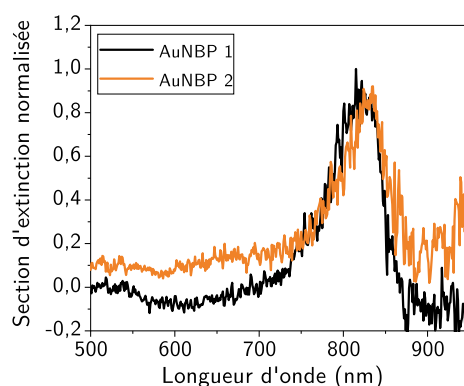


FIGURE III.41 – Spectres d'extinction normalisés mesurés une solution aqueuse de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par spectroscopie de modulation spatiale pour des nanobipyramides d'or greffées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain.

Les expériences de suivi spectral de nano-objet unique sous contrôle de potentiel n'ont pu être menées à ce jour pour des raisons techniques. Elles sont néanmoins programmées prochainement pour compléter l'étude réalisée à l'échelle macroscopique.

5. Perspectives

Les premières acquisitions en milieu électrolytique sur le dispositif spectroélectrochimique sont encourageantes : une fois les nanoparticules localisées, on peut accéder à leur réponse spectrale individuelle avec une bonne résolution. Par contre, la durée de mesure – de l'ordre de la minute pour un spectre – ne permet pas d'envisager un suivi spectral lors d'une variation linéaire de potentiel, même à faible vitesse de balayage. On se propose donc de limiter l'enregistrement des spectres à quelques points caractéristiques à différentes longueurs d'onde, à partir desquels le spectre pourra être reconstruit. Par ce biais, on disposera d'un nombre conséquent de spectres dans un domaine de potentiel pour combiner les données spectrales à la variation de potentiel au sein d'un voltampérogramme plasmonique à l'échelle de la nanoparticule unique.

Conclusion

L'approche spectroélectrochimique sur électrodes modifiées s'est montrée particulièrement efficace pour approfondir les études couplées entre les propriétés plasmoniques et électrochimiques des nanoparticules d'or. Elle a notamment permis d'offrir une première description du comportement optique des nanobipyramides sous contrôle électrochimique. La méthodologie par voltampérométrie cyclique à faible vitesse de balayage a ainsi mis en évidence une modulation discontinue de la position du plasmon, pour toutes les morphologies étudiées. La discontinuité en question corrèle avec les événements électrochimiques à la surface de la nanoparticule, sans qu'il soit aisé d'affirmer que les dits événements soient liés à une oxydation homogène à l'échelle de l'objet ou à un contrôle assuré par les faces cristallines des nanoparticules d'or. Des approches plus quantitatives, tant issues de l'expérience que de simulations, tendent néanmoins à privilégier l'hypothèse d'une croissance des oxydes par couches successives, avec potentiellement des cinétiques d'oxydation localement différentes à l'échelle de l'objet.

En parallèle des aspects fondamentaux liés à l'oxydation de l'or, la méthode couplée a permis d'éluider qualitativement la structure et la composition des nanoparticules d'or. La détection spécifique de l'argent au sein des nanoparticules anisotropes dépasse d'ailleurs ce seul constat puisqu'elle constitue aussi une information quant aux processus de croissance de ces nano-objets. Ce premier résultat invite ainsi à poursuivre le développement de cette technique, complétée par d'autres techniques expérimentales telles que la spectrométrie photoélectronique X, pour aller plus loin en la matière.

Un tel comportement plasmonique caractérisé par une réponse discontinue et hystérétique peut d'ailleurs trouver une application dans le stockage de l'information [FIGURE III.42]. L'information peut ainsi être encodée par l'intermédiaire du potentiel imposé et lu par voie spectroscopique via la position spécifique du plasmon. Le processus hystérétique assure l'effacement de l'information par un balayage cathodique et donc un retour à l'état initial. En l'état, ce procédé nécessiterait le maintien du potentiel pour que l'information soit conservée : la stabilité des oxydes en présence d'eau et de dioxygène dissous n'est en effet pas assurée sur la durée. À termes, par contre, moyennant une stabilisation préalable des oxydes, l'information pourrait être maintenue au sein d'un tel dispositif avec un encodage d'informations d'autant plus importantes que le nombre de paliers plasmoniques est important.

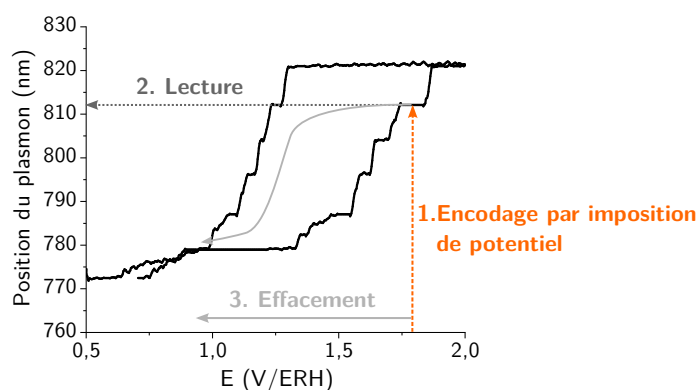


FIGURE III.42 – Principe du système de stockage de l'information à partir de l'oxydation de nanoparticules d'or. 1. L'encodage est assuré par l'imposition d'un potentiel sur une durée suffisamment longue pour que le plasmon se positionne sur un palier donné auquel on associe une information. 2. La lecture de cette information se fait spectroscopiquement. 3. L'effacement de l'information repose sur un balayage cathodique pour revenir à l'état plasmonique initial. La durabilité du stockage reste à optimiser du fait de la dégradation spontanée de la couche d'oxydes dès lors que le potentiel d'électrode n'est plus appliqué.

Annexes - Chapitre III

Résultats de spectroélectrochimie sur des nanoparticules en suspension

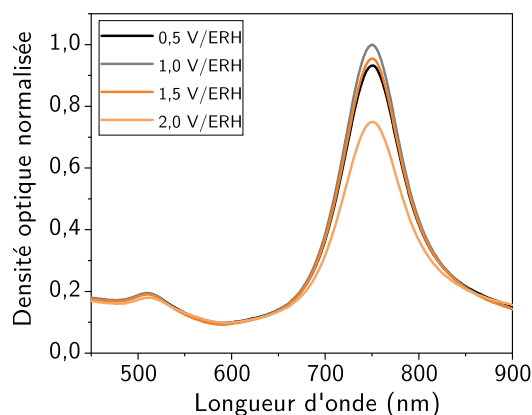


FIGURE III.43 – Réponse spectrale d'une suspension de nanobipyramides stabilisées en milieu citrate soumise à une expérience de voltampérométrie cyclique. Les données représentées correspondent au balayage anodique du premier cycle voltampérométrique. Les spectres sont normalisés relativement au maximum d'extinction observé dans la gamme de potentiel compris entre $E = 0,5 \text{ V/ERH}$ et $2,0 \text{ V/ERH}$ à $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Données optiques pour les simulations numériques

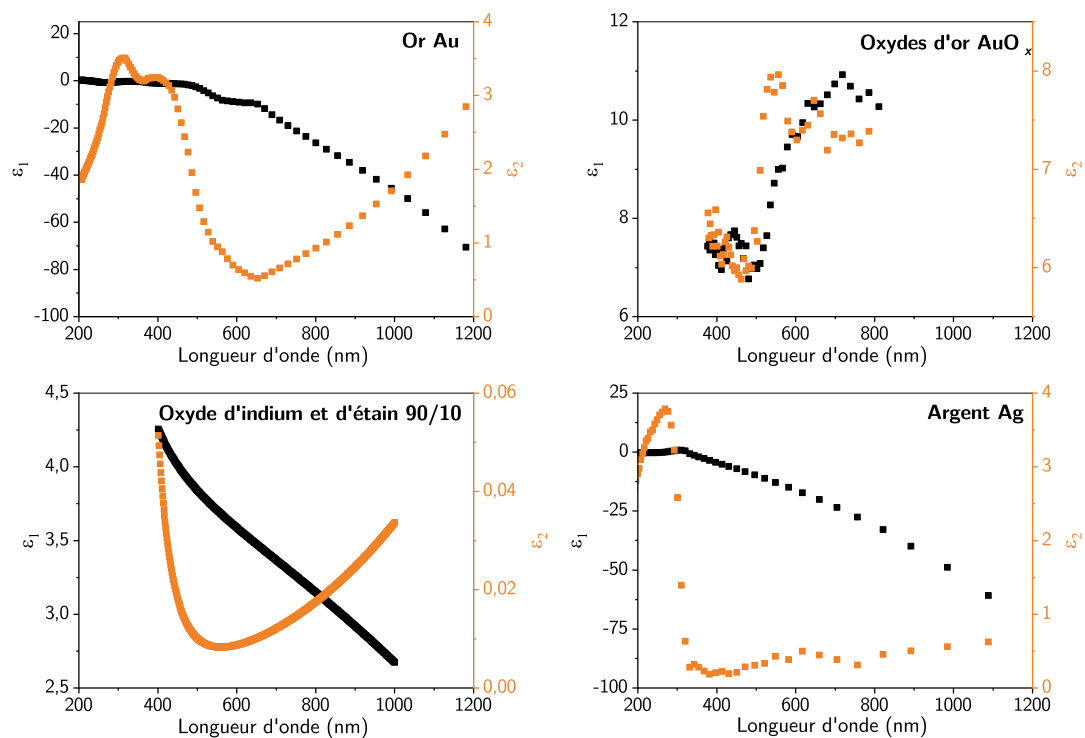


FIGURE III.44 – Permittivité diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ expérimentale pour l'or métallique (a), les oxydes d'or (b), l'oxyde d'indium et d'étain (c) et l'argent métallique (d). Données issues de [10–12].

Simulation de l'effet de l'oxydation des nanobipyramides à base carrée

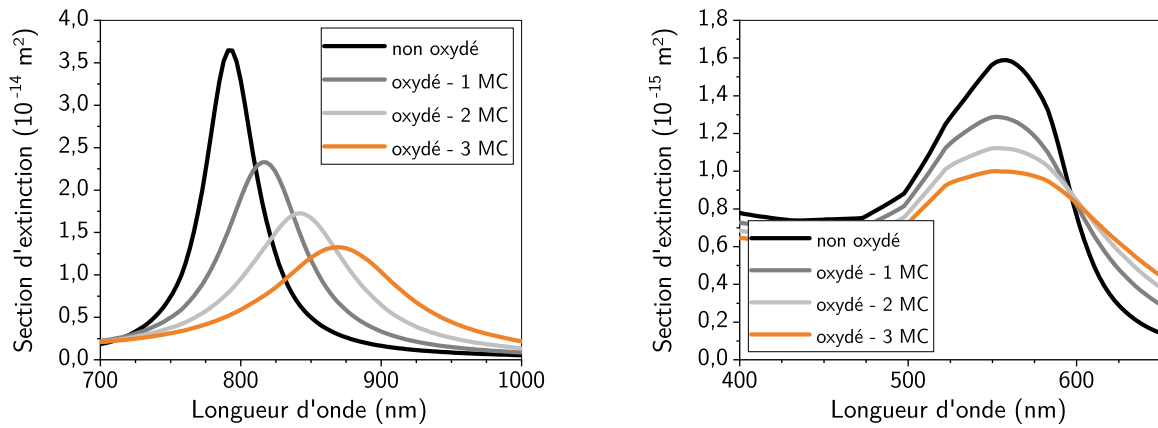


FIGURE III.45 – Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale (a) et transversale (b) d'une nanobipyramide à base carrée non oxydée et oxydée selon la géométrie 1. Différentes épaisseurs d'oxydes sont considérées, exprimées en monocouches (MC). Les nanobipyramides ont été modélisées par deux cônes à base carré de côté $a = 28 \text{ nm}$ et de hauteur $h = 21,25 \text{ nm}$.

Références bibliographiques - Chapitre III

- [1] C. Novo, A. M. Funston, A. K. Gooding, P. Mulvaney, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14664.
- [2] C. Jing, Z. Gu, Y.-T. Long, *Faraday Discussions* **2016**, *193*, 371.
- [3] C. P. Byers, B. S. Hoener, W.-S. Chang, M. Yorulmaz, S. Link, C. F. Landes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 14047.
- [4] B. S. Hoener, S. R. Kirchner, T. S. Heiderscheit, S. S. E. Collins, W.-S. Chang, S. Link, C. F. Landes, *Chem* **2018**, *4*, 1560.
- [5] H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Hayashi, A. Shibazaki, X. Li, K. Murakoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 14162.
- [6] S. Cherevko, A. A. Topalov, A. R. Zeradjanin, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *RSC Advances* **2013**, *3*, 16516.
- [7] K. Juodkazis, J. Juodkazyt, V. Jasulaitien, A. Lukinskas, B. Šebeka, *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 503.
- [8] D. Chateau, A. Desert, F. Lerouge, G. Landaburu, S. Santucci, S. Parola, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 39068.
- [9] K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic, J. Erlebacher, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, 370.
- [10] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Physical Review B* **1972**, *6*, 4370.
- [11] R. J. Moerland, J. P. Hoogenboom, *Optica* **2016**, *3*, 112.
- [12] Y.-T. Kim, R. Collins, K. Vedam, *Surface Science* **1990**, *233*, 341.
- [13] P. Billaud, S. Marhaba, N. Grillet, E. Cottancin, C. Bonnet, J. Lermé, J.-L. Vialle, M. Broyer, M. Pellarin, *Review of Scientific Instruments* **2010**, *81*, 043101.
- [14] J.-M. Rye, C. Bonnet, F. Lerouge, M. Pellarin, J. Lermé, S. Parola, E. Cottancin, *Nanoscale* **2018**, *10*, 16094.

CHAPITRE IV.

Vers une modulation des propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or

Introduction

Les exemples d'activation de réactions par photocatalyse par effet plasmonique se multiplient dans la littérature ces dernières années. [1–3] Les transformations en question mettent en jeu un transfert d'électrons entre la nanoparticule et une espèce moléculaire électroactive en solution ou greffée. Ce qui en fait leur particularité se cache dans la contribution des électrons ou des trous chauds, générés sous excitation plasmonique, qui est nécessaire à la faisabilité de la catalyse. À ce jour, seules les associations entre des nanosphères d'or avec des sondes moléculaires très spécifiques, comme des monomères électropolymérisables, ont montré leur efficacité. La rigidité du choix de ces associations entre nanoparticules et sondes rend le processus de photocatalyse plasmonique peu déclinable vis-à-vis d'autres réactions. La capacité de moduler électrochimiquement les niveaux d'énergie des électrons des nanoparticules d'or a permis d'étendre leur domaine d'application par photoélectrocatalyse plasmonique. Utiliser le potentiel d'électrode permet de rapprocher les niveaux d'énergie des électrons du nano-objet avec les niveaux d'énergie de la sonde moléculaire électroactive, si bien que le gain énergétique dû à l'excitation plasmonique peut rendre le transfert thermodynamiquement possible. [4]

Le lecteur pourra alors se référer au chapitre 1 pour davantage d'éléments sur les avancées récentes en matière d'activation plasmonique de transformations électrochimiques.

Présentation de la démarche. L'approche que nous avons explorée vise à tirer profit des succès de la modulation des niveaux d'énergie électronique au sein de la nanoparticule sous contrôle potentiométrique. Notre objectif est d'étendre la déclinaison des niveaux d'énergie propres au nano-objet aux sondes électrochimiques qui leur font face. La FIGURE IV.1 résume les paramètres sur lesquels nous avons joué au cours de cette étude. Du point de vue des espèces électroactives, l'ingénierie moléculaire permet d'accéder à des composés analogues dont le potentiel standard est modulé. Par ce biais, on dispose donc de sondes avec des niveaux d'énergie discrets variables – représentées par les points A à

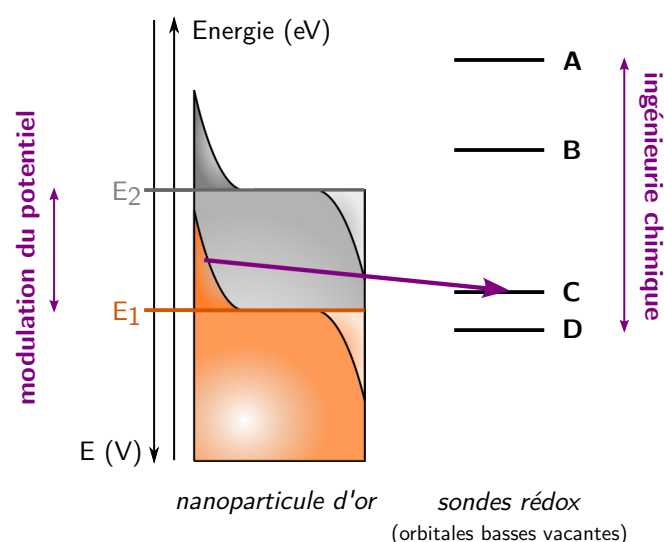


FIGURE IV.1 – Mise en évidence des leviers énergétique à l'échelle des sondes moléculaires et de la nanoparticule pour permettre le transfert électronique entre les deux entités par photoélectrocatalyse plasmonique. À gauche, sont représentés le diagramme de bande de l'or ainsi que la distribution électronique sous excitation plasmonique. À droite, sont données les orbitales basses vacantes de différentes sondes électrochimiques analogues, notées A, B, C et D. L'illustration se focalise sur la réduction des sondes moléculaires : par exemple, la sonde C peut être réduite dans le cas de nanoparticules irradiées portées au potentiel E_1 (flèche) ou pour des nanoparticules irradiées ou non irradiées portées au potentiel E_2 .

D en FIGURE IV.1. Cette déclinaison moléculaire en énergie est à l'image de ce que le contrôle de potentiel offre pour les nanoparticules, illustré schématiquement à gauche pour deux potentiels $E_1 > E_2$ en FIGURE IV.1. D'un point de vue des nano-objets, leur morphologie a également été déclinée pour permettre une discrimination spatiale des sites réactifs (points chauds) à la surface de l'or, ce que ne permettent pas les nanosphères. Aussi, la modulation des niveaux d'énergie des sondes moléculaires (multiplicité des sondes) et des nanoparticules (contrôle de potentiel) ainsi que la diversité de leurs morphologies sont autant de leviers sur lesquels on peut appuyer pour rendre efficace le processus catalytique par effet plasmon.

Deux approches complémentaires. Deux approches ont été explorées au cours de ce travail dans le but de mener des réactions d'oxydation et de réduction sur des sondes localisées à proximité de nanosphères ou de nanobipyramides d'or.

La première approche s'inscrit dans la continuité de travaux récents de la littérature qui ont montré que le phénomène plasmonique peut être à l'origine d'une polymérisation anodique d'aniline ou de pyrrole. [1, 3, 5] L'originalité de notre démarche repose sur le choix d'une série de monomères électropolymérisables déclinables en potentiel standard : les dérivés pyrroliques [FIGURE IV.2 (a)]. Actifs en oxydation, les monomères pyrroliques, tout comme l'aniline, peuvent polymériser à la surface de l'or par voie électrochimique ou par voie plasmonique. La détection de la polymérisation est alors envisageable soit optiquement en exploitant la modification de l'environnement de la nanoparticule soit en analysant les échantillons par microscopie électronique à balayage *a posteriori*.

La seconde approche vise à étudier un phénomène de réduction, plus rare dans la littérature, en utilisant des sondes à base de motifs 4,4'-bipyridinium, aussi connues sous le nom de dérivés du viologène V^{2+} [FIGURE IV.2 (b)]. Ces sondes, dont les caractéristiques électrochimiques peuvent être modulées par la nature des substituants, peuvent être aisément détectées sous leur forme réduite $V^{+\bullet}$ par des mesures de spectroscopie d'absorption Uv-visible et par résonance paramagnétique électronique (RPE). L'approche en réduction vise donc à détecter le transfert électronique à l'échelle de la sonde moléculaire, contrairement à l'approche en oxydation qui le met en évidence par l'intermédiaire d'un changement de réponse optique à l'échelle de la nanoparticule.

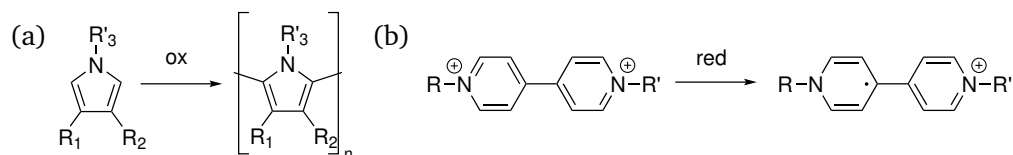


FIGURE IV.2 – Représentations des deux familles de molécules étudiées, dont le potentiel d'oxydoréduction peut être modulé en fonction des substituants. (a) Les dérivés pyrroliques peuvent être oxydés pour former du polypyrrole. (b) Les dérivés du viologène qui peuvent être réduits en radicaux cations stables.

Ce chapitre décrit les premières avancées obtenues vis-à-vis de ces deux approches. Ces résultats sont encore préliminaires, dans la mesure où notre étude n'a permis pas une détection formelle d'un transfert électronique entre une nanoparticule et une sonde en solution. En revanche, ils illustrent en quoi les différents paramètres modulables permettent d'entrevoir de nouvelles perspectives en matière d'activation de transformations électrochimiques à proximité de nanoparticules d'or sous excitation plasmonique.

PARTIE 1. Propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or en oxydation

Dans cette partie, nous reviendrons sur les caractéristiques des sondes électropolymérisables retenues, avant d'étudier leur utilisation pour détecter un transfert électronique d'origine plasmonique au voisinage de nanoparticules d'or.

A. Prérequis sur l'électropolymérisation

1. Sélection des sondes électropolymérisables

L'électropolymérisation est une des méthodes de synthèse de polymères, amorcée par oxydation ou par réduction d'un monomère. Dans le cas des monomères aromatiques ou hétéroaromatiques, l'électropolymérisation oxydante met en jeu une étape déterminante d'oxydation du monomère. Cette étape, identifiée par un encadré en FIGURE IV.3 dans le cas du pyrrole, intervient également pour les autres dérivés pyrroliques. Dès que le potentiel d'électrode est suffisamment élevée, l'oxydation irréversible du pyrrole aboutit à la formation de radicaux cations instables, qui réagissent entre eux pour former des structures oligomériques [FIGURE IV.3]. Leurs oxydations respectivement, à des potentiels plus bas que le monomère lui-même, permettent de faire croître le polymère. La croissance électropolymérique est donc généralement menée par voie potentiométrique, en imposant un potentiel d'électrode constant suffisamment haut pour permettre l'oxydation du monomère. Le procédé d'électropolymérisation a été largement utilisé pour déposer des films d'épaisseurs contrôlées à la surface d'électrodes. [6, 7]

Choix des monomères électropolymérisables. Notre étude s'est focalisée sur les monomères électropolymérisables 1 à 4 représentés en FIGURE IV.4. Le choix de telles molécules se justifie par des potentiels seuil de polymérisation très différents. Le potentiel seuil désigne le potentiel minimal à imposer à une électrode d'or pour oxyder le monomère et donc amorcer la polymérisation. En déclinant

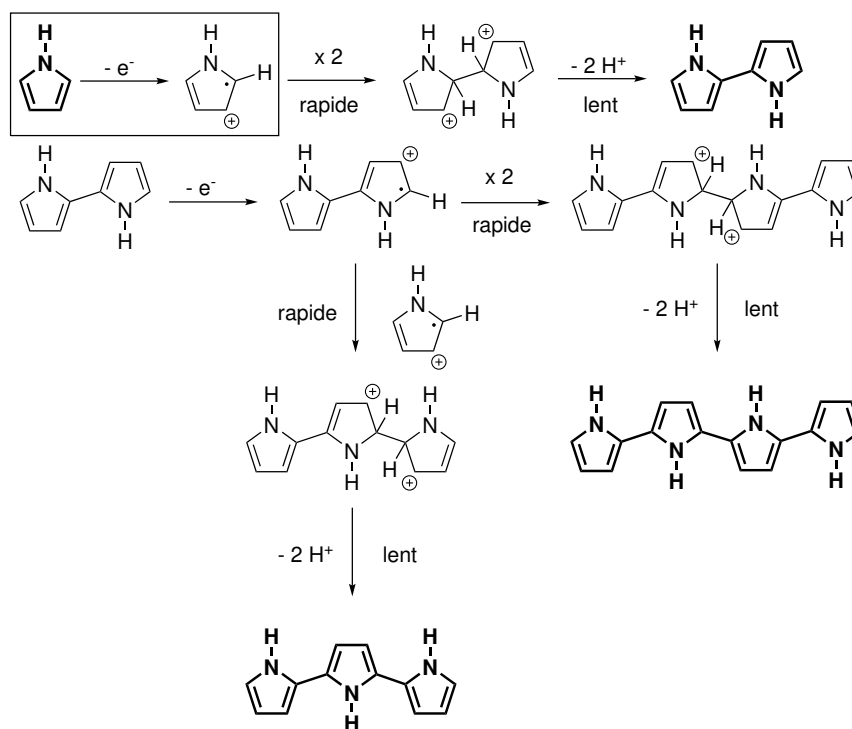


FIGURE IV.3 – Mécanisme d'électropolymérisation du polypyrrole en milieu protique. L'encart met en évidence l'oxydation du monomère thermodynamiquement plus difficile que l'oxydation des oligomères en cours de croissance. Figure inspirée de [8].

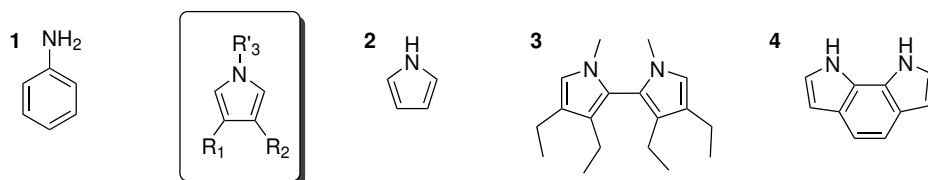


FIGURE IV.4 – Structures des sondes électropolymérisables retenues. **1.** Aniline. **2.** Pyrrole. **3.** *N,N'*-diméthyl-3,3',4,4'-tétraéthyl-2,2'-bipyrrole. **4.** Pyrroloindole. L'encart présente la structure générique d'un dérivé pyrrolique.

les sondes de potentiel seuil variable, on a donc accès à des espèces permettant de sonder différents niveaux d'énergie plasmoniques. Si l'énergie des trous chauds est adaptée, la polymérisation pourra avoir lieu et être détectée par des méthodes spectroscopiques ou par des analyses en microscopie électronique à balayage. Il est notamment envisageable d'observer du polymère formé spécifiquement sur certaines zones de la surface d'or et ainsi obtenir des informations sur la localisation spatiale des trous (points chauds) qui ont contribué à la polymérisation.

L'aniline [3], le pyrrole [1, 5] ou encore les dérivés vinyliques, tels que le styrène ou le divinylbenzène, [9] sont les monomères les plus répandus dans la littérature de la photo(électro)catalyse par effet plasmon. Notre choix s'est porté sur le pyrrole et ses dérivés, dont le pouvoir rédox est déclinable via la modification des substituants. Trois sondes ont été retenues, en plus de l'aniline **1** utilisée comme système de référence : le pyrrole **2**, un dérivé bipyrrolique, le *N,N'*-diméthyl-3,3',4,4'-tétraéthyl-2,2'-bipyrrole **3** et le pyrroloindole **4** [FIGURE IV.4]. Les composés en question sont soit commerciaux, pour ce qui concerne l'aniline **1** ou le pyrrole **2**, ou ont été synthétisés précédemment au laboratoire et ont été fournis par Christophe BUCHER dans le cas des espèces **3** et **4**. Les composés **3** et **4** ont été décrits en amont dans la littérature ; le premier pour sa capacité à former des oligomères cycliques de pyrrole, le second pour ses propriétés d'électropolymérisation. [10, 11]

2. Propriétés d'électropolymérisation des monomères 1 à 4

Les molécules électropolymérisables **1** à **4** ont été préalablement caractérisées électrochimiquement par voltampérométrie cyclique, notamment pour estimer le potentiel anodique seuil sur électrode d'or. Les voltampérogrammes enregistrés sur une électrode d'or polycristalline dans l'acétonitrile en présence de hexafluorophosphate de tétra-*n*-butylammonium pour l'aniline **1**, le pyrrole **2** et le pyrroloindole **4** sont présentés sur la FIGURE IV.5. Malgré de nombreuses tentatives réalisées dans différents solvants et en présence d'acides de LEWIS, le composé **3** n'a jamais pu induire la formation d'un film de polymère. Ce comportement est à mettre en parallèle avec son application initiale à la synthèse de cyclopyrroles, sous forme oligomérique donc davantage que p. [10]

Comparaison des potentiels anodiques seuils. La polymérisation peut être mise en évidence par l'apparition de nouveaux pics de courant intermédiaires attribués à l'électroactivité du film. [8, 12] Dans le cas de l'aniline **1** [FIGURE IV.5 (a)], une vague d'oxydation irréversible à $E \approx 0,9$ V/ECS est observée. Au cours des cycles successifs entre $E = -0,1$ et $1,0$ V/ECS, trois nouveaux pics de courant émergent respectivement en oxydation à $E_{p,a} \approx 0,24/0,52/0,82$ V/ECS et en réduction à $E_{p,c} \approx 0,72/0,32/0,01$ V/ECS. Certains de ces signaux sont relatifs au passage d'une forme rédox à l'autre de la polyaniline : la polyaniline existe sous trois états, leucoéméraldine, éméraldine et pernigraniline, classés de la forme la plus réduite à la plus oxydée. En oxydation, le potentiel de pic $E_{p,a} \approx 0,24$ V/ECS correspond au passage de la forme leucoéméraldine à la forme éméraldine, tandis que le signal à $E_{p,a} \approx 0,82$ V/ECS est relatif au passage vers la forme pernigraniline. Les signaux équivalents en oxydation à $E_{p,c} \approx 0,72$ V/ECS et à $E_{p,c} \approx 0,01$ V/ECS sont associées aux transformations inverses. Les potentiels de pic à $E_{p,a} \approx 0,52$ V/ECS et $E_{p,c} \approx 0,32$ V/ECS sont associés aux signaux de la *p*-benzoquinone, produit de dégradation intermédiaire de la croissance polymérique. Ces

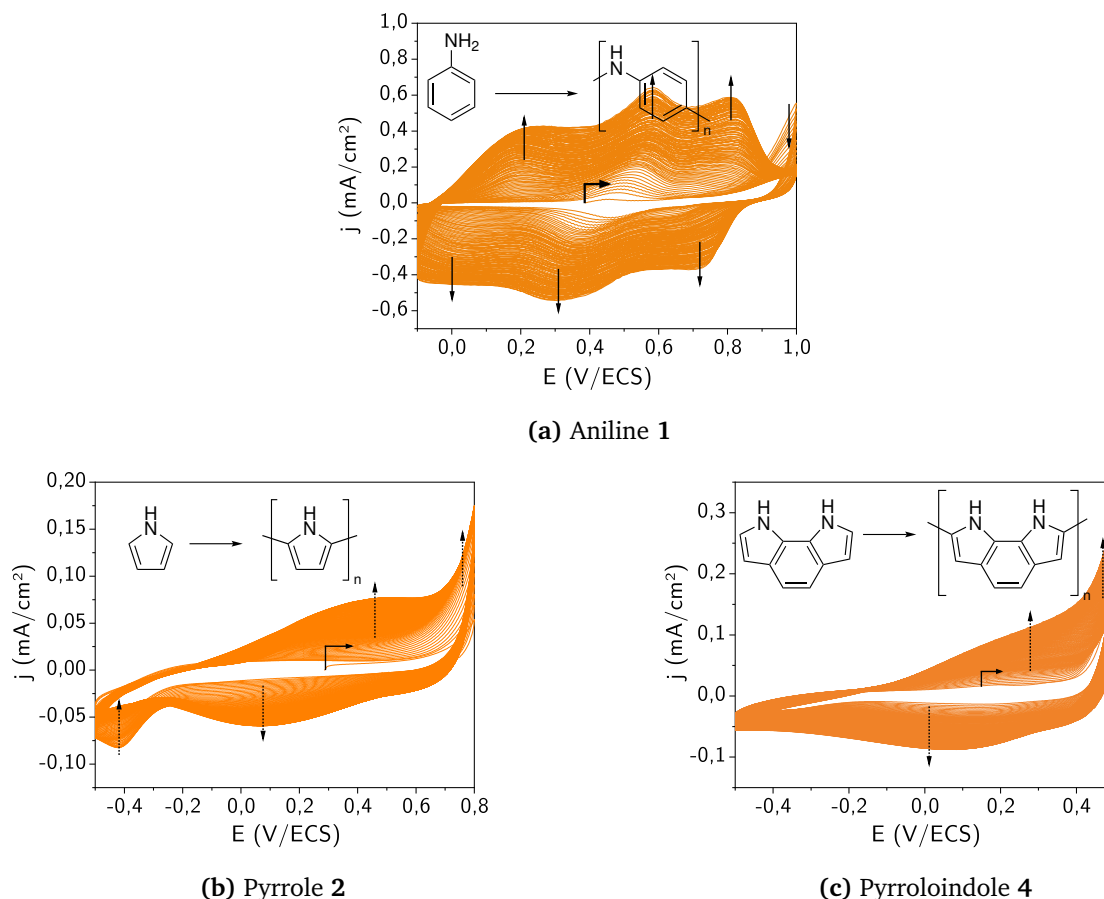


FIGURE IV.5 – Voltampérométries enregistrées sur électrode macroscopique d'or pour l'aniline **1** entre $E = -0,1$ et $1,0$ V/ECS (a), le pyrrole **2** entre $E = -0,5$ et $0,8$ V/ECS (b) et du pyrroloindole **4** entre $E = -0,5$ et $0,5$ V/ECS (c). Les voltampérométries ont été acquises sur 100 cycles à $v = 100$ mV · s⁻¹ dans une solution acétonitrile/eau 99/1 de monomère à 1 mmol · L⁻¹ en présence d'hexafluorophosphate de tétra-*n*-butylammonium [Bu₄NPF₆] = $0,1$ mol · L⁻¹. Les flèches indiquent l'évolution du signal au cours des cycles voltampérométriques.

différents états sont d'ailleurs responsable du caractère électrochrome de la polyaniline. [12, 13] Dans le cas du pyrrole **2** [FIGURE IV.5 (b)], on retrouve des comportements analogues avec l'oxydation irréversible du monomère vers $E \approx 0,75$ V/ECS et des signaux intermédiaires à $E_{p,a} \approx 0,47$ V/ECS et à $E_{p,c} \approx 0,08$ V/ECS qui traduisent le passage de la forme oxydée à la forme réduite du polypyrrole. Le signal vers $E \approx -0,41$ V/ECS est *a priori*, majoritaire au début de l'expérience, décroît au profit de $E_{p,c} \approx 0,08$ V/ECS, ce qui laisse suggérer une réduction plus aisée des oligomères au fur et à mesure de leur croissance. [8] Le pyrroloindole **4** a été étudié dans des conditions de potentiel plus restrictives que celles de la littérature [FIGURE IV.5 (c)]. [10] Le voltampérométrie met à nouveau en évidence le signal d'oxydation du monomère à hauts potentiels ($E \approx 0,45$ V/ECS) et deux vagues dues au polymère lui-même à $E_{p,a} \approx 0,28$ V/ECS et $E_{p,c} \approx 0,09$ V/ECS qui traduisent les mêmes phénomènes de changement d'état rédox du polypyrroloindole.

L'analyse du premier cycle anodique permet de mettre en évidence le caractère plus ou moins oxydable du monomère à partir de la mesure du potentiel anodique seuil. Les potentiels seuils $E_{a,seuil}$ mesurés pour les trois sondes sont rassemblés dans le TABLEAU IV.1. Ces résultats pouvaient être anticipés : l'aniline présente un potentiel d'oxydation élevé, analogue au pyrrole, du fait de leur forte aromaticité de structure qu'il est difficile de rompre. En ce qui concerne le pyrrole et le pyrroloindole, le pyrroloindole est plus riche en électrons et davantage conjugué donc la formation du radical cation est favorisée : la charge formée est délocalisable sur l'ensemble du système π ce qui procure une plus

Sondes	aniline 1	pyrrole 2	dérivé bipyrronique 3	pyrroloindole 4
$E_{a, \text{seuil}}$ (V/ECS)	$(0,66 \pm 0,05)$	$(0,69 \pm 0,05)$	non mesurable	$(0,30 \pm 0,05)$

TABLEAU IV.1 – Potentiel anodique seuil d'activation du monomère. Le potentiel anodique seuil a été lu expérimentalement au cours du première cycle anodique pour une densité de courant $j = 0,02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pour le *N,N*-diméthyltétrahydropyrrole, la polymérisation n'a pas pu être observée expérimentalement : le potentiel seuil n'a donc pas pu être déterminé.

grande stabilité au radical cation pyrroloindolique par rapport à son équivalent pyrrolique. Une modélisation numérique par théorie de la fonctionnelle de la densité des monomères confirme d'ailleurs ce raisonnement puisque les orbitales hautes occupées des dérivés pyrroliques sont d'autant plus basses que les substituants du pyrrole sont donneurs ou riches en électrons et conjugués [FIGURE IV.6]. L'écart entre les orbitales hautes occupées $\Delta\mathcal{E}_{\text{HO}} = 0,574 \text{ eV}$ permet d'ailleurs d'estimer l'amplitude de l'écart de potentiel anodique seuil entre deux structures $\Delta E_{a, \text{seuil}} = (0,39 \pm 0,10) \text{ V}$.

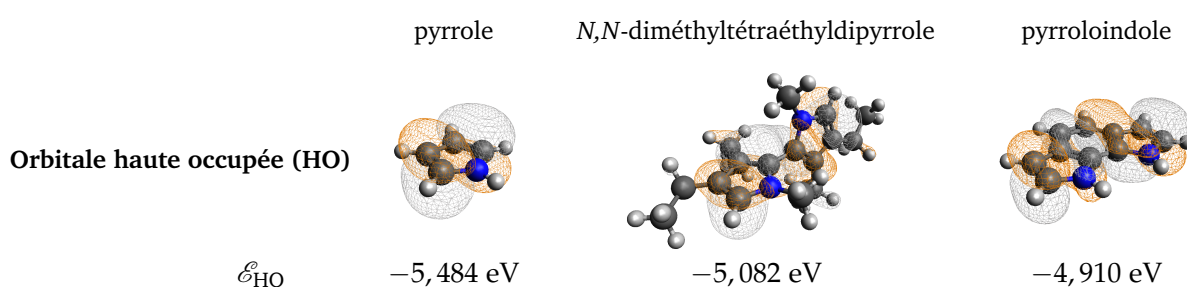


FIGURE IV.6 – Orbitales hautes occupées du pyrrole et de dérivés pyrroliques. L'écart énergétique entre les orbitales hautes occupées est directement corrélable à la différence de potentiel d'oxydation mesurée par voltampérométrie cyclique. Les simulations ont été menées avec la fonctionnelle B3LYP de base 631G(d).

Ces études préliminaires montrent que l'aniline **1** et le pyrrole **2** d'un côté et le pyrroloindole **4** de l'autre sont des espèces électropolymérisables dans deux gammes de potentiel suffisamment distinctes, l'une autour de $E = 0,6 - 0,7 \text{ V/ECS}$ et l'autre autour de $E = 0,3 \text{ V/ECS}$. On a donc désormais accès à des monomères permettant de sonder l'efficacité de la photoélectrocatalyse par effet plasmon dans des domaines énergétiques de trous chauds différents.

B. Électropolymérisation à la surface des nanoparticules d'or

Préalablement à toute étude photoélectrocatalytique, l'électropolymérisation a été menée à la surface des nanoparticules en utilisant les électrodes d'oxyde d'indium et d'étain modifiées par différents types de nanoparticules d'or.

1. Sélectivité de polymérisation vis-à-vis de l'or et de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)

Les électrodes modifiées sont constituées d'oxyde d'indium et d'étain et de nanoparticules d'or, tous deux en contact avec la solution électrolytique : ces deux substrats qui cohabitent sont donc des matériaux d'électrode. Pour que le polymère croisse sélectivement à la surface de l'or, il est donc nécessaire de s'assurer que le potentiel seuil d'oxydation des monomères est bien inférieur sur or que sur ITO. Nous avons donc estimé la sélectivité de l'électropolymérisation du pyrrole en comparant les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées dans les deux cas en milieu acétonitrile/eau 99/1 en présence de hexafluorophosphate tétra-*n*-butylammonium pour une concentration en pyrroloindole de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les voltampérogrammes correspondant au premier cycle sur électrode d'or¹ et sur

1. Cette comparaison a des limites puisqu'elle suppose que l'activité de l'or macroscopique est analogue à l'or nanoparticulaire.

ITO sont donnés sur la FIGURE IV.7. Leur comparaison montre que, pour un potentiel donné, la densité de courant sur or est toujours supérieure à celle observée sur l'oxyde d'indium et d'étain. Ainsi, en se plaçant légèrement au-delà du potentiel seuil sur l'or, estimé à $E \approx 0,6$ V/ECS dans le cas du pyrrole par exemple, on peut envisager d'induire une électropolymérisation sélective sur les nanoparticules d'or. Une étude analogue a permis de mettre en évidence un potentiel seuil pour le pyrroloindole vers $E \approx 0,3$ V/ECS sur l'or et vers $E \approx 0,5$ V/ECS sur ITO.

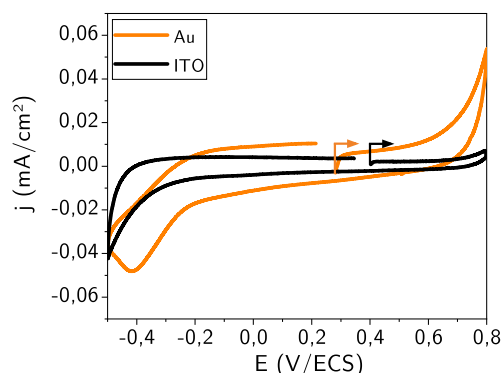


FIGURE IV.7 – Voltampérogrammes enregistrés sur une électrode macroscopique d'or ou d'oxyde d'indium et d'étain pour du pyrrole **2**. Les voltampérogrammes ont été acquis à $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution acétonitrile/eau 99/1 de monomère à 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de hexafluorophosphate tétra-*n*-butylammonium $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le choix du potentiel de polymérisation joue un rôle déterminant sur la sélectivité du processus et donc sur la localisation du polymère à la surface de l'électrode. Deux électrodes modifiées à base de nanosphères ont été soumises à une expérience de chronoampérométrie dans une solution acétonitrile/eau 99/1 contenant du pyrroloindole à la concentration $1,0$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à des potentiels respectifs $E_1 = 0,4$ V/ECS et $E_2 = 0,6$ V/ECS. Les images de microscopie électronique à balayage des dites électrodes sont rassemblées en FIGURE IV.8. L'électrode exposée au potentiel $E = 0,6$ V/ECS [FIGURE IV.8] présente du polymère tant à la surface des nanoparticules d'or que du substrat en ITO : l'effet d'une abrasion mécanique, observable sur la droite de l'image, permet de mettre à nu le substrat et donc de valider la colocalisation du polymère. En revanche, pour l'électrode $E = 0,4$ V/ECS, seules les nanoparticules d'or présentent à leur surface du polymère. En pondérant le potentiel appliqué, on peut ainsi être sélectif de la zone de polymérisation.

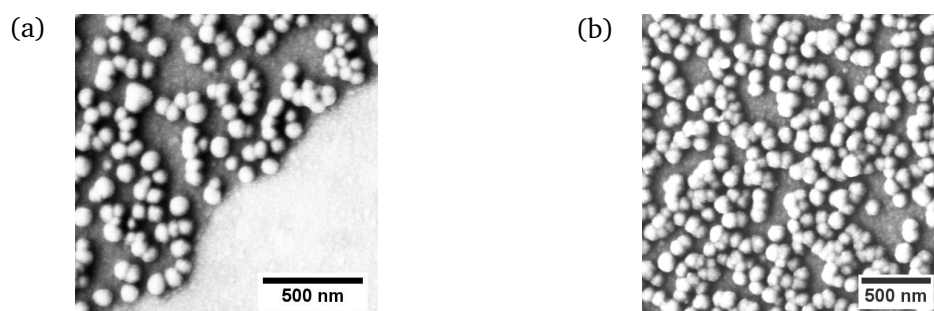


FIGURE IV.8 – Images de microscopie électronique des électrodes modifiées à base de nanosphères d'or préalablement soumises à un échelon de potentiel en présence de pyrroloindole à $1,0$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution d'acétonitrile/eau 99/1 avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutyl-*n*-ammonium. (a) $E = 0,60$ V/ECS pendant 1 min. (b) $E = 0,40$ V/ECS pendant 1 min. Pour l'électrode (a), l'abrasion mécanique du polymère permet de mettre à nu le substrat de sorte à identifier la localisation de la polymérisation.

2. Caractérisations spectroélectrochimiques de l'électropolymérisation à la surface de nanoparticules d'or

a. Caractérisations spectroélectrochimiques de l'électropolymérisation et du polymère seul

Pour anticiper les conséquences de la présence du polymère au voisinage des nanoparticules d'or sur leurs propriétés optiques, nous avons étudié l'électropolymérisation de l'aniline par spectroélectrochimie. La FIGURE IV.9 (a) présente les spectres d'absorption UV-visible enregistrés sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain portée à $E = 0,8$ V/ECS au cours de l'oxydation de l'aniline à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La croissance du polymère à la surface de l'électrode se lit à travers l'apparition d'une bande large centrée sur $\lambda = 715$ nm pour $E = 0,8$ V/ECS : cette signature est associée à la pernigraniline, c'est-à-dire la forme la plus oxydée du polymère. Comme il s'agit d'un matériau électrochrome [14], la réponse optique de la polyaniline dépend du potentiel comme l'atteste le suivi spectral du film de polyaniline formé lors d'une rampe cathodique en potentiel en $E = 0,7$ et $-0,25$ V/ECS représenté en FIGURE IV.9 (b). Lorsque le potentiel est diminué, les spectres de la polyaniline en milieu acide sulfurique présentent une forte diminution de l'absorption, notamment dans les hautes longueurs d'onde du visible et dans l'infrarouge : on passe progressivement à la forme la plus réduite, la leucoéméraldine. Pour le polypyrrole, la littérature indique une absorption autour de $500 - 550$ nm avec une modification du spectre faible sur la gamme de potentiel $E = 0,2 - 0,8$ V/ECS. [15]

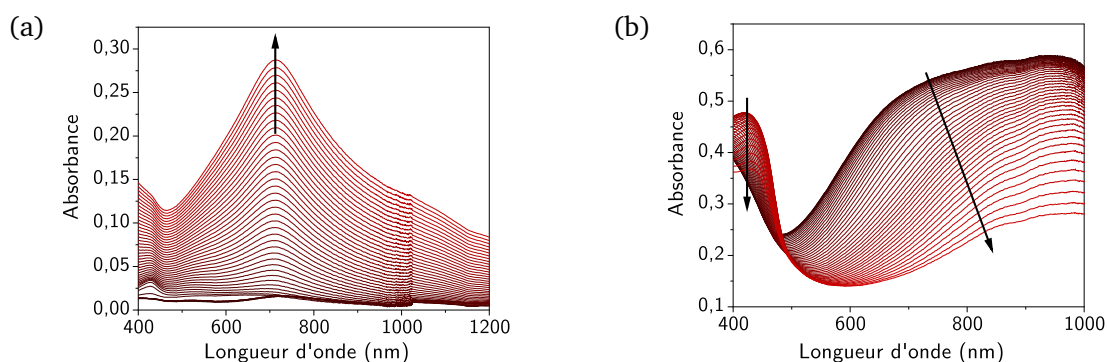


FIGURE IV.9 – Superposition de spectres UV-visible acquis sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain (a) pour la polymérisation de l'aniline à potentiel constant à $E = 0,8$ V/ECS ($[\text{aniline}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ - $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et (b) pour de la polyaniline déposée en milieu acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) au cours d'un balayage de $E = 0,7$ V/ECS vers $E = -0,25$ V/ECS. Les flèches en (a) et (b) traduisent l'évolution des spectres au cours du temps.

En pratique, seule la réponse optique des formes polymériques oxydées est importante puisque la croissance du polymère, avec ou sans assistance plasmonique, se fera à potentiel fixe, proche du potentiel seuil de polymérisation : le polymère sera donc maintenu à l'état oxydé pendant les mesures.

b. Caractérisations spectroélectrochimiques de l'électropolymérisation à la surface de nanoparticules d'or

L'effet de l'environnement dû au polymère sur la signature spectrale des nanoparticules d'or a également été étudié à l'échelle de la nanoparticule unique. La polymérisation du pyrroloindole au voisinage des nanoparticules – nanosphères et nanobipyramides – greffées sur ITO a été induite électrochimiquement de sorte à former un film polymérique fin à la surface des nano-objets. La croissance du polymère, menée par chronoampérométrie à $E = 0,3$ V/ECS et $E = 0,5$ V/ECS pendant 1 minute pour une concentration en monomère de $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ n'a pas permis la détection de nano-objets via la technique de spectroscopie par modulation spatiale. Le film de polymère formé à la surface des nano-objets, non décelable à l'œil nu, rend plus difficile la recherche du point focal à la surface de l'ITO

du fait de la multiplication des interfaces sur le substrat (air|polymère, polymère|ITO, ITO|verre), si bien que l'acquisition des cartographies à 760, 780, 800, 820 et 840 nm n'aura pas permis de repérer d'objets.

Des études analogues sur électrodes modifiées à forte densité en nanoparticules sont prévues dans des conditions analogues aux électropolymérisations menées sur les électrodes à faible taux de couverture.

C. Approche numérique de la réponse spectrale des nanoparticules en présence de polymère

Dans le chapitre précédent, la méthode des éléments finis s'est illustrée par son efficacité pour prédire des spectres de nanoparticules d'or avec une couche d'oxydes à leur surface. L'expérience a donc été réitérée pour simuler les spectres des nanoparticules d'or recouvertes d'un polymère organique.

1. Description des modèles de croissance de polymère

Différents modèles de croissance de polymère. Comparer des nanoparticules isotropes et anisotropes permet d'envisager des croissances de polymère homogène ou localisée. Une polymérisation localisée a déjà été observée dans des cas de photopolymérisation plasmonique de monomères vinyliques à la surface de nanosphères et de nanobipyramides d'or. [9] Le contrôle de la localisation de la croissance du polymère était alors assurée par une polarisation de la lumière le long d'un des axes des nano-objets : l'excitation spécifique de l'axe longitudinal se traduit par une exaltation du champ électrique local et un échauffement à l'origine de la formation de sphères de polymère au voisinage de la pointe des nanobipyramides.

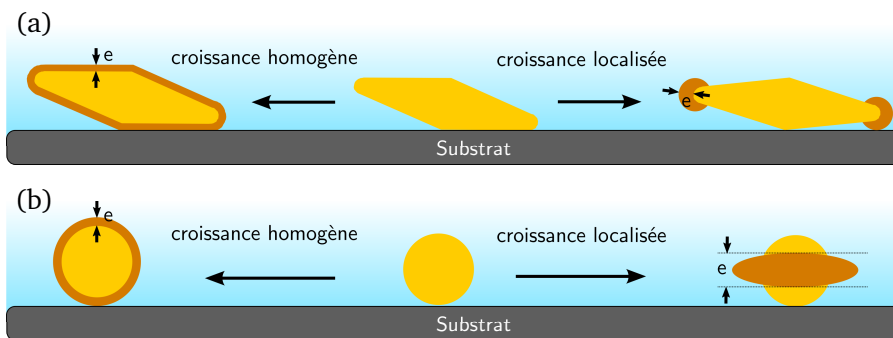


FIGURE IV.10 – Représentation graphique de deux modes de croissance de la couche de polymère à la surface des nanobipyramides (a) et des nanosphères (b). La croissance homogène à l'échelle de tout le nano-objet correspond à la mise en place d'une épaisseur e homogène de polymère. Dans le cas de la croissance localisée, le modèle diffère selon la nature de la nanoparticule. Pour les nanobipyramides, des sphères de polymère de rayon e sont placées au niveau des pointes. Pour les nanosphères, un bourrelet ellipsoïdal d'épaisseur e et d'expansion e est placé autour de la nanosphère d'or orthogonalement à la surface.

Dans le cas d'une excitation photoélectrique, on peut donc s'attendre à un comportement analogue pour une irradiation à la longueur d'onde de la résonance longitudinale de la nanobipyramide ou pour une irradiation polarisée selon cet axe. Pour les nanosphères, seule une polarisation préalable de la lumière pourrait aboutir à une croissance localisée *a priori*. Deux modes de croissance ont donc été envisagées : une croissance homogène d'épaisseur e et une croissance localisée sous forme de sphères ou de bourrelets, respectivement de rayon e pour les nanobipyramides et d'épaisseur e pour les nanosphères [FIGURE IV.10].

Aspects techniques de la simulation numérique. Les éléments de modélisation décrits dans le chapitre 3 ont été conservés. Le polymère est modélisé par un matériau isotrope d'indice optique réel $n = 2,2$, conformément aux données expérimentales précédemment utilisées par d'autres groupes pour

la polyaniline². [3] La réponse optique des autres polymères est supposée analogue au cas de la polyaniline, si ce n'est que les amplitudes des décalages plasmoniques pourraient être moins marquées dans le cas d'un polymère moins réfringent.

Les simulations ont été menées avec des nanoparticules déposées sur un substrat d'oxydes d'indium et d'étain. Pour des raisons explicitées plus loin, les expériences associées ont été réalisées à partir d'électrodes d'oxydes d'indium et d'étain recouvertes de nanoparticules du dioxyde de titane TiO_2 . La contribution de dioxyde de titane n'est donc pas intégrée au sein des simulations qui suivent. Or, comme le dioxyde de titane est plus réfringent [FIGURE - ANNEXE IV.27] que ne l'est l'oxyde d'indium et d'étain, le décalage plasmonique des nanoparticules devrait être en plus marqué vers les hautes longueurs d'onde.

2. Résultats numériques

Les résultats des simulations numériques concernant les nanobipyramides sont donnés en FIGURE IV.11 dans le cas d'une croissance homogène du polymère et en FIGURE IV.12 (a) pour le cas d'une croissance localisée.

Effet de la localisation du polymère sur la réponse plasmonique des nanobipyramides. La présence du polymère dans l'environnement direct de la nanoparticule se traduit par un effet bathochrome sur la position de la résonance plasmonique. Comme dans le cas de la couche d'oxydes d'or, l'effet est plus marquée sur la composante longitudinale que sur la composante transversale. En revanche, on peut noter que le polymère a également pour effet d'exalter le signal plasmonique puisque le matériau est considéré d'indice optique réel. En pratique, la polyaniline et les polymères pyrroliques sont électrochromes et donc absorbent dans le visible : il est probable que la croissance du polymère s'accompagne donc plutôt d'un affaiblissement du signal du fait de ces propriétés d'absorption. Il faut également mentionner une résonance résiduelle vers $\lambda = 670$ nm correspondant à la résonance quadratique le long de l'axe longitudinal.

La FIGURE IV.12 (b) permet de comparer l'amplitude du décalage plasmonique pour les deux modes de croissance envisagés. Ces données montrent également que le déplacement plasmonique peut être extrêmement important $\Delta\lambda \sim 100$ nm pour une épaisseur $e \sim 5$ nm assez limitée. Le déca-

2. Aucune donnée n'était disponible, à notre connaissance, pour les autres matériaux polymères, c'est pourquoi la modélisation s'est focalisée sur le cas de la polyaniline.

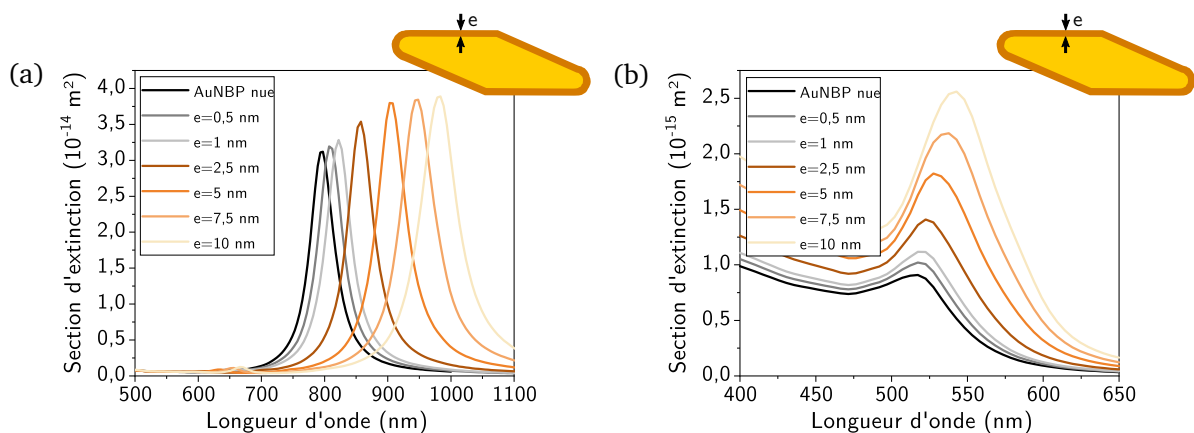


FIGURE IV.11 – Sections efficaces d'extinction simulées de la résonance longitudinale (a) et de la résonance transversale (b) d'une nanobipyramide dans l'eau présentant à sa surface une couche homogène et uniforme de polymère d'épaisseur e .

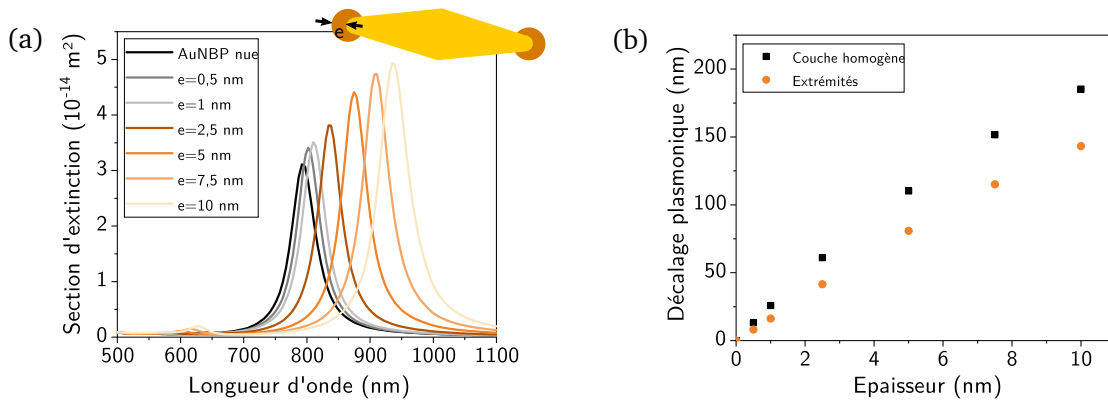


FIGURE IV.12 – Sections efficaces d’extinction simulées de la résonance longitudinale d’une nanobipyramide d’or dans l’eau présentant du polymère localisé au niveau des points sous forme de sphères de rayon e (a) et comparaison du décalage plasmonique selon les modes de polymérisation en fonction de l’épaisseur e de polymère pour des nanobipyramides (b).

lage plasmonique limite peut d’ailleurs être estimé en supposant que la nanobipyramide est dans un environnement purement polymérique pour lequel $\Delta\lambda \sim 400$ nm [FIGURE - ANNEXE IV.28]. Le décalage plasmonique est certes plus marqué dans le cas d’une couche de polymère uniforme ; néanmoins, la contribution des points est prépondérante puisque 75 % du décalage plasmonique est directement attribuable à la localisation du polymère au niveau des extrémités. Ces résultats permettent de s’assurer du caractère détectable du décalage plasmonique en cas de polymérisation dans son voisinage direct, dans la mesure où la modulation plasmonique est importante même pour de faibles épaisseurs de polymère.

Extension au cas des nanosphères. Les sections efficaces d’extinction calculées pour des nanosphères d’or de 60 nm sont présentées sur la FIGURE IV.13 pour les deux modes de croissance polymérique. Les comportements observés sont analogues au cas des nanobipyramides, si ce n’est que les décalages plasmoniques sont moins marqués mais néanmoins détectable pour des épaisseurs conséquentes de polymère de $e \sim 10$ nm puisqu’on peut s’attendre à des modulations de l’ordre de $\Delta\lambda \sim 50$ nm. Ces données numériques sont d’ailleurs en accord avec les résultats expérimentaux mis en évidence par

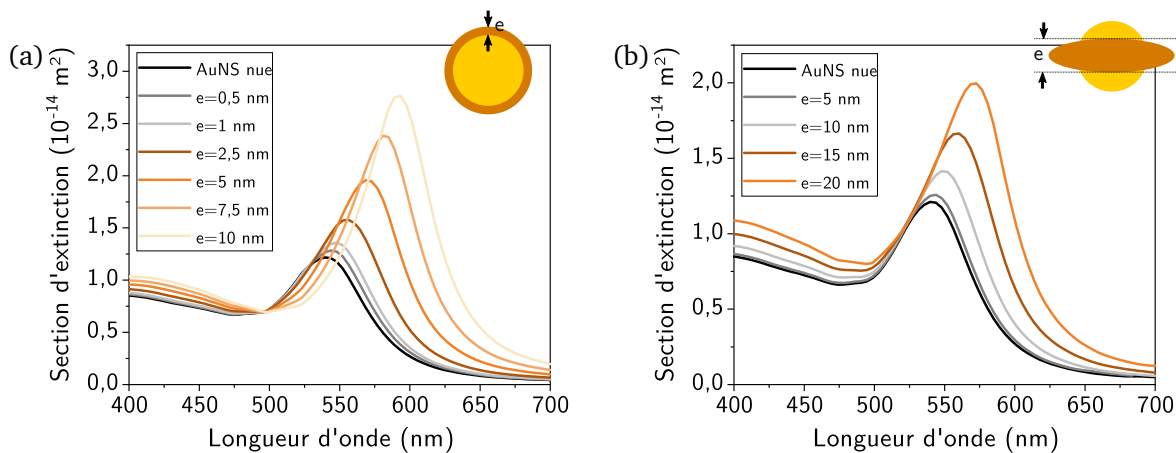


FIGURE IV.13 – Sections efficaces d’extinction simulée de la résonance plasmonique d’une nanosphère d’or de 60 nm de diamètre dans l’eau présentant à sa surface une couche homogène et uniforme de polymère d’épaisseur e (a) ou une protubérance elliptique d’épaisseur e et d’extension latérale e de polymère avec une excitation qui lui est parallèle (b).

polymérisation de l'aniline par PENZA *et coll.* : les auteurs observent en effet un décalage plasmonique de $\Delta\lambda = 60$ nm pour des nanosphères sur lesquelles se trouve de la polyaniline. [3] En ce qui concerne la comparaison des modes de polymérisation (homogène ou localisée), la discussion est plus délicate que pour la nanobipyramide où la composante longitudinale correspond à la contribution majoritaire du spectre. Des spectres ont donc été simulés pour des nanosphères présentant une excroissance polymérique sous forme d'un bourrelet d'épaisseur et d'extension latérale e [FIGURE IV.10 (b) - droite]. Pour les sphères à la répartition inhomogène en polymère, la direction de l'excitation a une importance pour la réponse spectrale. De fait, pour une acquisition spectrale en lumière non polarisée, le décalage plasmonique d'une nanosphère avec croissance anisotrope du polymère serait nécessairement moins marquée que l'est sur la FIGURE IV.13 (b).

Dans le cas des nanosphères, une polymérisation anisotrope est peu probable contrairement au cas des nanobipyramides qui présentent des points chauds au niveau des pointes. La seule lecture d'un spectre de nanobipyramides ne permet pas de conclure directement sur la nature du mode de croissance de polymère ; en revanche, la présence de polymère sera détectable dans les deux cas, qu'elle soit homogène ou localisée. Ce n'est qu'à l'issue d'une caractérisation au microscope électronique de l'on pourra identifier formellement la localisation de la polymérisation.

D. Photoélectropolymérisation par assistance plasmonique

Les études électrochimiques et numériques menées sur les polymères suggèrent une détection aisée de leur présence au voisinage des nanoparticules. Nous avons donc cherché à mettre en évidence un phénomène de polymérisation à la surface de nano-objets d'or par photoélectrocatalyse avec assistance plasmonique. Au cours de ces expériences, l'outil électrochimique est utilisé pour amener le niveau d'énergie électronique de la particule à proximité immédiate des conditions d'électropolymérisation, sans pour autant qu'elle puisse avoir lieu. C'est l'apport énergétique supplémentaire permis par l'excitation plasmonique qui doit alors rendre possible l'oxydation du monomère et donc la croissance du polymère.

1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental couplant électrochimie, microscopie et spectroscopie décrit au chapitre II a été adapté pour permettre successivement d'exciter la résonance plasmon de l'échantillon ainsi que d'acquérir un spectre de la zone. Une représentation schématique du montage optique est présentée sur la FIGURE IV.14. Le principal ajustement réside dans la mise en place d'un cube optique permettant soit d'exciter l'échantillon par la partie basse ou d'éclairer l'échantillon par la partie haute et d'analyser la lumière en sortie par un spectrophotomètre (400 – 1000 nm). Pour l'excitation, une irradiation laser a été privilégiée et deux longueurs d'onde ont été retenues, $\lambda = 532$ nm (Nd : YAG – $\mathcal{E} = 2,33$ eV – $P = 53$ mW) et $\lambda = 785$ nm (Diode laser – $\mathcal{E} = 1,58$ eV – $P = 20$ mW) respectivement proche de la résonance des nanosphères d'or et de la résonance longitudinale des nanobipyramides étudiées.

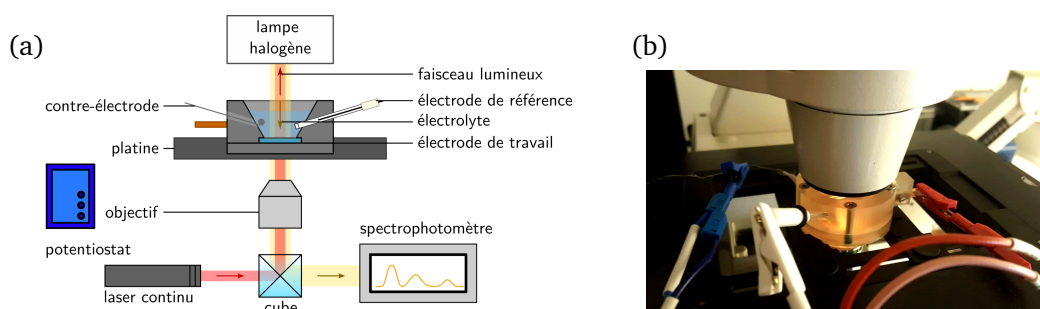


FIGURE IV.14 – Représentation schématique (a) et photographie (b) du dispositif de microirradiation et de microspectroscopie. Le dispositif permet alternativement d'irradier l'échantillon avec un laser et d'acquérir le spectre d'extinction de l'échantillon.

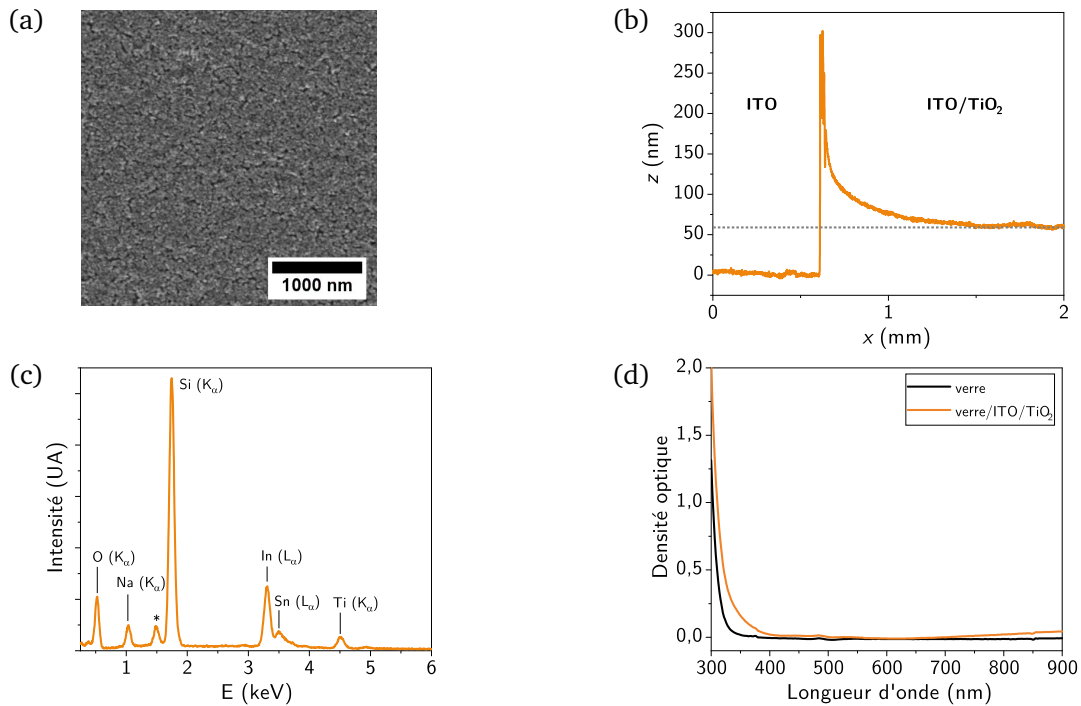


FIGURE IV.15 – Caractérisations de la préfonctionnalisation du substrat par du dioxyde de titane à l'état nanoparticulaire. (a) Image de microscopie électronique à balayage. (b) Mesure de l'épaisseur du dépôt du dioxyde de titane par profilométrie. (c) Spectre de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. * désigne un élément non identifié. (d) Spectre UV-visible du substrat en comparaison avec le verre.

2. Développement des électrodes modifiées adaptées à la photoélectropolymérisation plasmonique

Les électrodes modifiées développées précédemment ont été utilisées pour étudier les phénomènes de photoélectropolymérisation par assistance plasmonique. Pour certaines, une étape préalable à leur utilisation consiste à mettre en contact les nanoparticules d'or avec un semi-conducteur permettant la séparation de charge de sorte à allonger la durée de vie des porteurs de charge chauds. Le dioxyde de titane TiO_2 de forme allotropique anatase a été retenu, conformément aux dispositifs décrits dans la littérature. [1,5]

Fonctionnalisation des électrodes par du dioxyde de titane. Le procédé de développement des électrodes modifiées, présenté au chapitre II, a été adapté à une préfonctionnalisation du substrat au dioxyde de titane. Le dioxyde de titane a été déposé sur le substrat d'ITO par enduction centrifuge – *spin coating* en anglais – à partir d'une suspension colloïdale commerciale de nanoparticules d'anatase de diamètre de l'ordre de 30 nm. La phase cristalline des nanoparticules de TiO_2 a été préalablement validée par diffraction des rayons X [FIGURE - ANNEXE IV.29]. Le dépôt a été caractérisé par microscopie électronique à balayage, par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, par spectroscopie UV-visible et par profilométrie. L'image de microscopie et le spectre de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie confirme la fonctionnalisation et l'homogénéité du substrat [FIGURE IV.15 (a) et (c)]. Une épaisseur homogène de l'ordre de 60 nm de dioxyde de titane, analogue avec les dépôts des substrats de la littérature, a été atteinte [FIGURE IV.15 (b)]. [1, 5] Des mesures optiques ont permis de valider une transparence de l'échantillon [FIGURE IV.15 (d)], adaptée au suivi spectroscopique des nanoparticules d'or greffées au cours de l'expérience de photoélectropolymérisation.

Fonctionnalisation par greffage de nanoparticules d'or. Le substrat d'ITO modifié par les nanoparticules de dioxyde de titane a été traité de façon analogue au substrat d'oxyde d'indium et d'étain pour la

mise en place des électrodes modifiées décrites au chapitre II en PARTIE 2. La fonctionnalisation par des silanes aux groupements terminaux thiol ou éthylènediamine précède le greffage des nanoparticules d'or. Il convient néanmoins de préciser que les nanoparticules d'or en milieu citrate, déjà très sensibles vis-à-vis de l'agrégation, peuvent être déstabilisées lorsqu'elles sont déposées à la surface du dioxyde de titane. Les nanoparticules de TiO_2 en suspension présentent des agents stabilisants, tels que des carboxylates, leur surface, qui se retrouvent également à la surface du substrat d'électrode. Des lavages spécifiques à l'eau et à l'éthanol du substrat ont donc été mis en œuvre préalablement à la fonctionnalisation moléculaire et au greffage. Les électrodes obtenues ont été exploitées en vue d'une étude de photoélectropolymérisation par assistance plasmonique.

3. Premiers résultats

Les premières expériences de polymérisation par assistance plasmonique et électrochimique ont été menées sur des électrodes non fonctionnalisées par du dioxyde de titane. Un exemple d'expérience avec de l'aniline sur une électrode de nanobipyramides d'or est décrit dans ce qui suit. Une électrode modifiée à base de nanobipyramides d'or a été placée au sein de la cellule spectroélectrochimique et mise en contact avec une solution d'aniline à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le potentiel de l'électrode a été portée à $E = 0,55 \text{ V/AgCl} - \text{Ag}$ pendant l'excitation ($\lambda = 785 \text{ nm} - P = 20 \text{ mW}$) des nanobipyramides sur une durée de cinq minutes. Un spectre de l'électrode modifiée est enregistré avant et après excitation et des images de microscopie électronique à balayage ont été acquises à l'issue de l'expérience. Les résultats de cette expérience sont donnés sur la FIGURE IV.16.

Les expériences ont toutes été menées selon une démarche systématique visant à déterminer au préalable le potentiel seuil d'électropolymérisation afin de se placer légèrement en-deçà – de l'ordre de $\Delta E = 0,05 - 0,1 \text{ V}$ – pour l'expérience sous excitation plasmonique. Dans le cas présent, un potentiel $E = 0,55 \text{ V/AgCl} - \text{Ag}$ a été retenu pour l'excitation plasmonique, parce que la formation de polyaniline n'a pu être détectée par spectroscopie qu'à l'issue de l'application d'un potentiel $E = 0,60 \text{ V/AgCl} - \text{Ag}$ pendant $\Delta t = 1 \text{ min}$ [FIGURE IV.16 (a)]. En ce qui concerne l'étape d'excitation plasmonique sous contrôle potentiostatique, la zone sondée a été systématiquement caractérisée par absorption UV-visible avant et après l'application du potentiel et excitation [FIGURE IV.16 (b)]. L'échantillon est ensuite observé en microscopie électronique à balayage pour détecter la présence du polymère sur les nanoparticules [FIGURE IV.16 (c) et (d)].

Interprétation des premiers résultats. À l'issue de la polarisation à $E = 0,55 \text{ V/AgCl} - \text{Ag}$ conjointement à l'excitation à $\lambda = 785 \text{ nm}$, le spectre de la zone sondée ne présente pas de décalage plasmonique notable pour les nanobipyramides d'or par rapport au spectre initial [FIGURE IV.16 (b)]. En revanche, le signal est légèrement amplifié en intensité, notamment au niveau de la bande plasmonique. La caractérisation de l'échantillon en microscopie électronique a néanmoins permis de détecter la présence du polymère, apparaissant avec une teinte sombre, à la surface du substrat de façon très localisée [FIGURE IV.16 (c)]. La zone sur laquelle s'étend le polymère coïncide avec la taille de la zone d'irradiation laser, de l'ordre de $150 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$. Une observation à plus petite échelle [FIGURE IV.16 (d)] met en évidence une répartition inéquitable du polymère sur la surface observée, sans qu'on puisse parler d'une localisation spécifique à la surface des nanoparticules d'or. Il n'est donc pas surprenant qu'on ne puisse pas en détecter la présence par mesure spectroscopique dans la mesure où le polymère ne se trouve pas dans l'environnement immédiat des nanobipyramides. Par ailleurs, il s'est avéré *a posteriori* que ce dispositif d'excitation et de mesure spectroscopique mettaient en jeu des zones de tailles différentes : la zone étudiée par la spectrophotomètre est plus grande que ne l'est la zone irradiée. Les spectres enregistrés présentent donc une réponse moyenne de zones polymérisées et non polymérisées. Ces données spectroscopiques et microscopiques ne permettent donc pas de conclure formellement sur l'efficacité de la photoélectrocatalyse par effet plasmon.

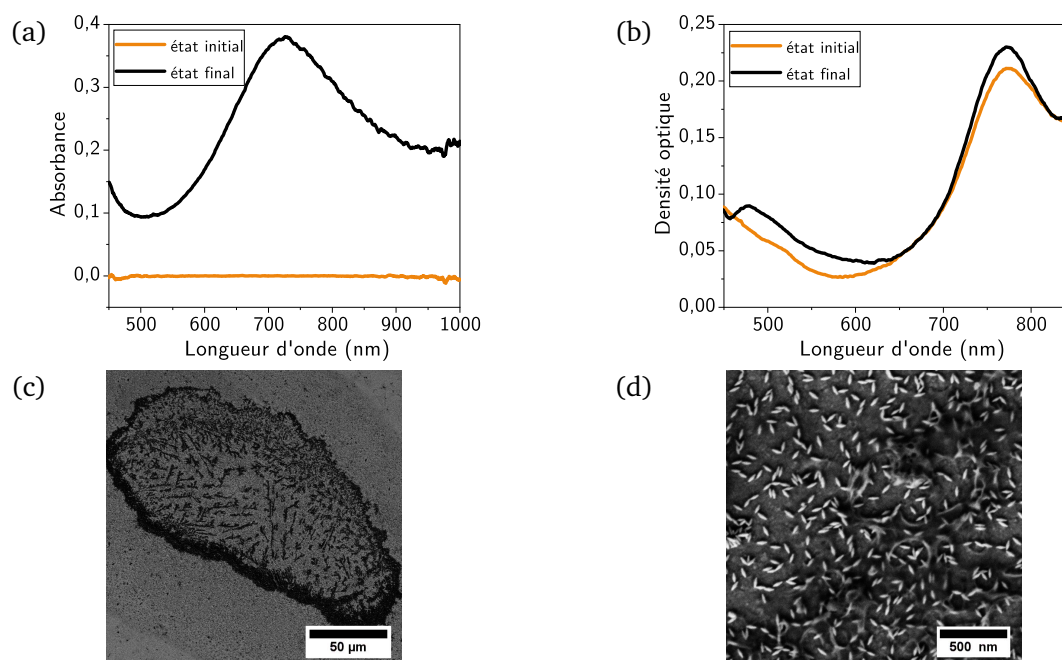


FIGURE IV.16 – Résultats d'une expérience de photoélectropolymérisation sous contrôle plasmonique en présence de polyaniline ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution d'acide sulfurique $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). (a) Détermination du potentiel seuil d'électropolymérisation sur une électrode par comparaison des spectres initiaux et finaux à l'issue de l'application du potentiel $E = 0,60 \text{ V/AgCl - Ag}$ pendant $\Delta t = 1 \text{ min}$. (b) Spectres initiaux et finaux d'une électrode multifonctionnelles à base de nanobipyramides d'or à l'issue d'une polarisation à $E = 0,55 \text{ V/AgCl - Ag}$ et d'une irradiation à $\lambda = 785 \text{ nm}$ avec une puissance $P = 20 \text{ mW}$ pendant $\Delta t = 1 \text{ min}$. (c) et (d) Images de microscopie électronique de la zone soumise au potentiel $E = 0,55 \text{ V/AgCl - Ag}$ et à l'irradiation. (c) Zone large. (d) Zone fine.

D'autres expériences sans contrôle électrochimique. S. YAMADA *et coll.* et K. MURAKOSHI *et coll.* avaient montré que le pyrrole était susceptible de polymériser à la surface de nanosphères d'or, elles-mêmes déposées sur un substrat de dioxyde de titane, uniquement via une excitation sous lumière blanche. [1, 5] Aucune modulation du potentiel du substrat n'avait été mis en œuvre dans ces études.

Nous avons donc tenté de reproduire ces expériences sur nos substrats de nanosphères d'or et de nanobipyramides d'or en présence du dioxyde de titane. L'excitation plasmonique a été assurée par un laser adapté en longueur d'onde – 532 nm et $P = 53 \text{ mW}$ pour les nanosphères et 785 nm - $P = 20 \text{ mW}$ pour les nanobipyramides – pendant six à douze heures. Devant l'inefficacité de la comparaison spectrale avant et après irradiation, les échantillons ont été observés au microscope électronique sans qu'aucun polymère n'ait pu être détecté.

Des faiblesses identifiées. Les données présentées sur la FIGURE IV.16 donnent de premiers indices sur la faisabilité d'une polymérisation par effet plasmon, bien que les éléments permettent de l'affirmer avec force manquent encore. Ce qui rend cette conclusion difficile se cache dans l'impossibilité de détecter spectroscopiquement la formation du polymère à la surface des nanoparticules. L'analyse par microscopie de chaque échantillon excité peut en effet vite s'avérer chronophage, notamment lorsqu'il s'agit de localiser précisément une zone d'irradiation limitée spatialement sur un échantillon macroscopique. Des pistes d'amélioration sont donc à prévoir et seront détaillées dans ce qui suit.

4. Adaptations et perspectives

Adaptations du dispositif et des électrodes. Un premier axe d'optimisation consiste à mettre en place un dispositif optique plus adapté. Les zones soumises à l'irradiation et les zones sondées lors de

l'acquisition du spectre doivent être communes pour permettre une caractérisation spectrale de la zone irradiée. Du point de vue des électrodes, il pourrait être intéressant de travailler sur des électrodes d'oxyde d'indium et d'étain présentant en surface une grille de repérage, à l'image de certains substrats de microscopie électronique à balayage. On pourrait ainsi localiser spécifiquement la zone d'irradiation et la retrouver lors de la caractérisation en post-traitement sous microscope électronique.

PARTIE 2. Propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or en réduction

On ne trouve que très peu d'exemples de réductions activées par effet plasmon dans la littérature : l'un d'entre eux a été abordé dans le chapitre I. [16] Pour explorer plus en avant ces phénomènes, nous avons donc développé des objets associant des nanoparticules d'or et des molécules actives en réduction. Le choix des dérivés viologéniques nous est apparu pertinent au regard de la multiplicité des propriétés physico-chimiques que présentent ces composés à l'état réduit. Un retour préalable sur les propriétés des viologènes s'impose donc avant d'aborder leurs applications au voisinage des nanoparticules d'or.

A. Retour sur les propriétés des dérivés viologéniques

Les dérivés viologéniques, dont le principal représentant est le chlorure de *N,N'*-diméthyl-4,4'-bipyridinium aussi connu sous le nom de méthylviologène, sont des dérivés substitués dicationiques de la 4,4'-bipyridine.

1. Propriétés électrochimiques des dérivés viologéniques

Réputés notamment pour leur activité électrochimiques, les viologènes, notés V^{2+} , peuvent subir deux réductions monoélectroniques par voie chimique ou électrochimique. La forme dicationique V^{2+} passe alors successivement par un radical viologène $V^{+\bullet}$ – dont la teinte bleutée-violacée est d'ailleurs à l'origine du nom de ces composés – puis par une forme analogue à une quinone V^0 , de teinte jaunâtre [FIGURE IV.17 (a)]. Si les formes réduites, notamment le radical viologène $V^{+\bullet}$, sont particulièrement stables, elles restent néanmoins sensibles à la présence de dioxygène dans le milieu, qui les réoxyde spontanément. [17]

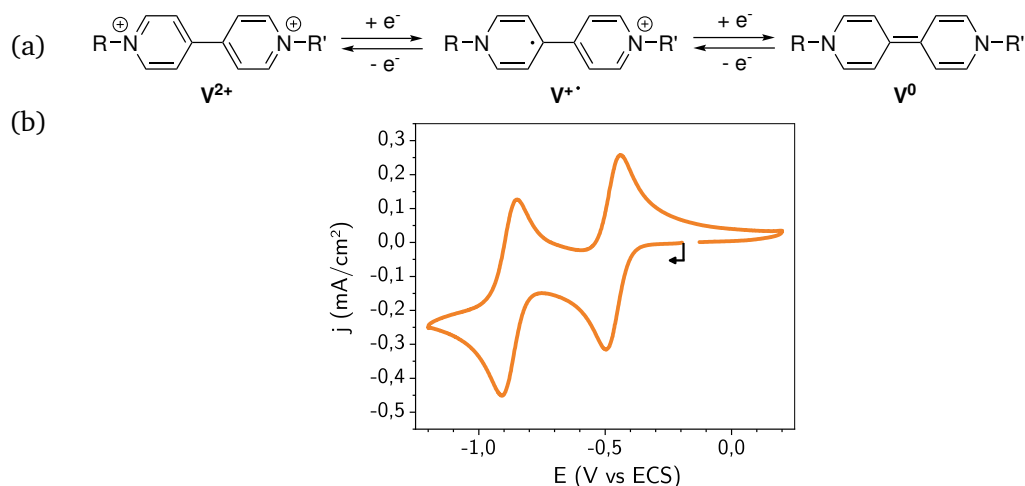


FIGURE IV.17 – Propriétés électrochimiques des dérivés viologéniques. (a) États d'oxydation des viologènes. (b) Voltampérogramme acquis sur une électrode en carbone vitreux à $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une solution de tétrafluoroborate de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium à la concentration $c = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu acétonitrile dégazé en présence de Bu_4NPF_6 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'un point de vue électrochimique, les processus propres aux viologènes sont caractérisés par une réversibilité valable sur une large gamme de potentiel, comme en témoigne des expériences de voltampérométrie cyclique pour le méthylviologène par exemple [FIGURE IV.17 (b)]. Leur grande diversité structurelle découle de la fonctionnalisation aisée de la 4,4'-bipyridine à travers la nucléophilie des atomes d'azote terminaux. La nature des substituants et des contre-anions permet alors de moduler leur solubilité dans des milieux organiques ou aqueux.

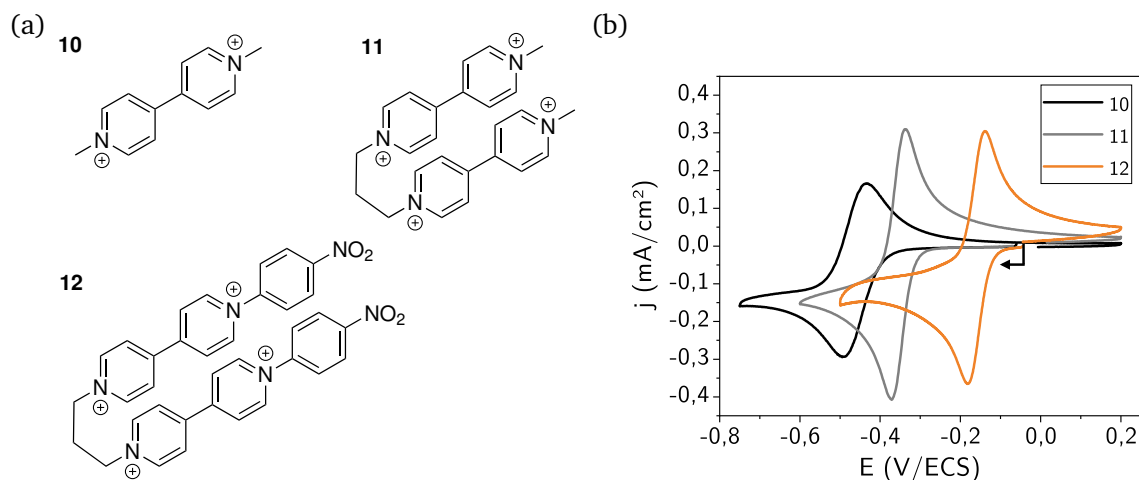


FIGURE IV.18 – Diversité de structures des viologènes et propriétés électrochimiques associées. (a) Structures des viologènes étudiées au cours de ce travail. (b) Voltampéromogrammes illustrant la première vague de réduction des dérivés **10**, **11** et **12** à la concentration $c = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu acétonitrile dégazé par du diazote en présence de Bu_4NPF_6 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Modulabilité des propriétés électrochimiques. La déclinabilité des substituants au niveau du cœur bipyridinium permet de moduler les propriétés rédox des viologènes via une modification des potentiels standard associés aux couples $\text{V}^{2+}/\text{V}^{+\bullet}$ et $\text{V}^{+\bullet}/\text{V}^0$. Pour illustrer ces effets, nous avons donc étudié trois dérivés de viologène [FIGURE IV.18 (a)] préalablement synthétisés au laboratoire et fournis par Christophe BUCHER. Les voltampéromogrammes enregistrés pour les composés **10**, **11** et **12** dans les mêmes conditions sont présentés sur la FIGURE IV.18 (b). Cette comparaison montre que le potentiel caractéristique de la première réduction peut être modulé de près de $\Delta E = 0,4 \text{ V}$, à l'échelle de ces seuls composés : on relève en effet des potentiels de demi-vague $E_{1/2} = -0,47 \text{ V/ECS}$; $E_{1/2} = -0,34 \text{ V/ECS}$ et $E_{1/2} = -0,14 \text{ V/ECS}$ respectivement pour les espèces **10**, **11** et **12**. Le déplacement des vagues de réduction des composés **11** et **12** vers les potentiels anodiques résulte d'une réaction chimique couplée au transfert électronique $\text{V}^{2+} + e^- = \text{V}^{+\bullet}$. Cette réaction conduit à la stabilisation des radicaux électrogénérés sous la forme de complexes π -dimériques intramoléculaires, notés V_2^{2+} . Cette dimérisation est favorisée par la flexibilité de la chaîne propyle introduite entre les deux sous-unités viologéniques V^{2+} . [18] Le composé **12** se réduit à un potentiel plus élevé que le composé **11** du fait du caractère électro-attracteur du groupement nitrophényle qui appauvrit le cœur bipyridinium en électrons. Ces modulations de propriétés électrochimiques des dérivés de viologène en font donc des candidates pertinentes pour une étude des transformations photoélectroinduites à la surface des nanoparticules d'or. En déclinant leur potentiel standard, on module les niveaux d'énergie de la sonde relativement aux niveaux d'énergie des bandes des nanoparticules d'or.

2. Propriétés spectroscopiques des dérivés viologéniques

Contrairement à l'approche polymérique, où la transformation électrochimique pouvait être mise en évidence à travers la modification de la réponse plasmonique de la nanoparticule, l'approche développée ici permet d'envisager une détection des espèces réduites de la forme radical cation $\text{V}^{+\bullet}$, générées au voisinage d'une nanoparticule.

Détection par absorption. Les propriétés d'absorption de la forme radicalaire $\text{V}^{+\bullet}$ ont déjà été brièvement abordées précédemment. Des expériences de spectroélectrochimie en solution permettent de mettre en évidence la modification des propriétés spectroscopiques du cœur viologène sous l'effet d'une réduction monoélectronique. Les spectres d'absorption enregistrés au cours d'une électrolyse exhaustive à $E = -0,8 \text{ V/ECS}$ d'une solution de chlorure de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium dans une solution aqueuse de nitrate de potassium sont rassemblés sur la FIGURE IV.19 (a). La monoréduction du

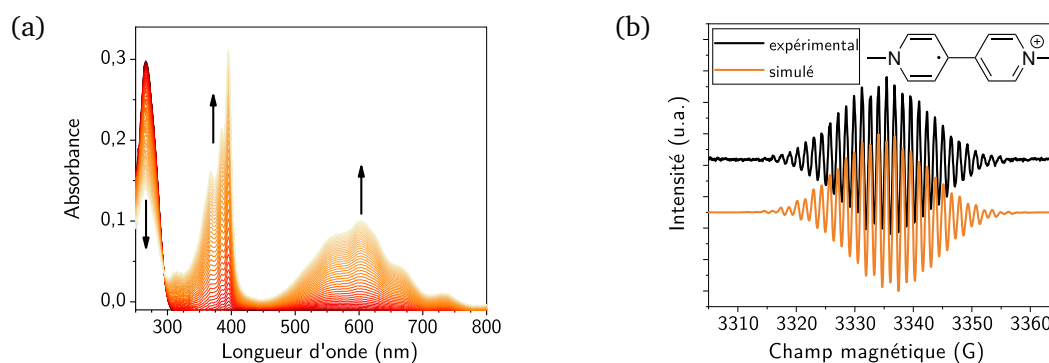


FIGURE IV.19 – Illustration des propriétés spectroscopiques des dérivés viologéniques. (a) Superposition de spectre UV-visible ($l = 0,1$ cm) acquis au cours d'une réduction exhaustive du chlorure de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium V^{2+} ($[V^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à $E = -0,8$ V/ECS en solution aqueuse de nitrate de potassium ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). (b) Spectre de résonance paramagnétique électronique du radical méthylviologène $V^{+\bullet}$ ($g = 2,0033$) généré en milieu aqueux formé par réduction chimique du chlorure de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium V^{2+} ($[V^{2+}] = 2 \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) par le thionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

viologène permet le passage d'une espèce incolore V^{2+} , qui absorbe à $\lambda_{V^{2+}, \text{max}1} = 265$ nm, à une espèce colorée $V^{+\bullet}$, caractérisée par un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 4,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{V^{+\bullet}, \text{max}1} = 396$ nm dans l'eau. [19] Une autre absorption moins intense et plus large apparaît également à $\lambda_{V^{+\bullet}, \text{max}2} = 602$ nm. Nous avons donc fait l'hypothèse que cette bande intense pouvait être exploitée pour mettre en évidence la réduction de dérivés viologéniques au voisinage des nanoparticules.

Détection par résonance paramagnétique électronique. Le caractère radicalaire de la forme mono-réduite $V^{+\bullet}$ la rend également détectable par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Le spectre associé au radical cation $V^{+\bullet}$, formé par réduction chimique du chlorure de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium par les ions dithionite, est donné en FIGURE IV.19 (b). [20] Le signal intense à $g = 2,0033$ présente une structure hyperfine attribuée au couplage du spin de l'électron célibataire avec les spins nucléaires des éléments azote et hydrogène via une délocalisation électronique à l'échelle de la structure. La sensibilité de la résonance paramagnétique électronique permettrait d'envisager une détection de la réduction, à l'échelle de nanoparticules en suspension.

Détection par spectroscopie Raman. Des exemples de caractérisation des différents états d'oxydo-réduction des viologènes par spectroscopie Raman ont déjà été publiés. [21, 22] Le Raman exalté de surface (SERS) au voisinage des nanoparticules d'or semble être une méthode prometteuse pour étudier la réduction de sondes viologéniques. Des chercheurs ont très récemment prouvé l'efficacité du Raman pour détecter la réduction de nitrothiophénol à la surface de nanoparticules d'or soumise à une irradiation plasmonique et à un contrôle potentiométrique. [23]

B. Développement de sondes viologéniques pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'or

1. Sélection des viologènes cibles

L'étude préalable des propriétés électrochimiques de différents dérivés du viologène présents au laboratoire nous a permis d'identifier les cibles moléculaires pertinentes pour cette étude. Notre choix s'est porté sur des composés [FIGURE IV.20] dont le potentiel de réduction peut légitimement s'étendre sur une gamme $\Delta E_{1/2} \approx 0,3$ V au regard des caractérisations précédentes. Des sondes greffables à la surface de l'or, via des chaînes alkyles présentant des fonctions thiols terminales, ont été privilégiées pour permettre un couplage fort avec l'or : la liaison $\text{Au} - \text{S}$ est en effet une liaison très forte avec une enthalpie de dissociation $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [24] Une modulation de la longueur de chaîne à

cinq ou douze atomes de carbone a été mise en œuvre dans le but d'évaluer les effets de distance sur l'efficacité du transfert de charge. Trois types de sondes, inspirées des viologènes **10** à **12** étudiés préalablement, ont été envisagées. Les structures **20** et **30** présentent des substituants alkyles relativement donneurs sur les atomes d'azote, contrairement aux sondes **60** et **70** qui incorporent un substituant électroattracteur de type *ortho*-nitrophényle : les sondes **20** et **30** seront donc *a priori* les plus difficiles à réduire. Enfin, des structures dimériques **40** et **50** ont été également prévues pour permettre la stabilisation des formes réduites sous forme de dimères et pour la multiplication des capacités de greffage.

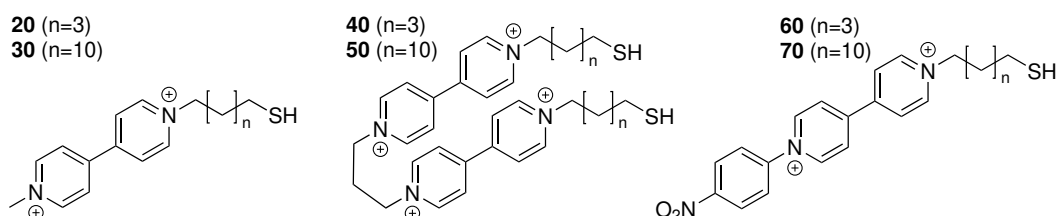


FIGURE IV.20 – Structures des sondes viologéniques cibles pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'or.

2. Voie de synthèse des dérivés viologéniques

Seules les sondes monométhylées **20** et **30** ont été synthétisées, isolées et purifiées à ce jour. À ce titre, il convient de remercier Jean-Christophe MULATIER, ingénieur de recherche au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon, qui a contribué à la synthèse de la sonde **20**. Les sondes **40** et **50** sont actuellement en cours de synthèse.

Les composés cibles **20** et **30** ont été synthétisés selon des voies de synthèse proches, résumées en FIGURE IV.21 et inspirées de travaux de la littérature. [25, 26] Seules les conditions de purification diffèrent entre les deux structures cibles : les propriétés tensioactives du composé dodécylthiol permettent en effet une purification plus aisée. Brièvement, une chaîne dibromoalkyle **21** (resp. **31**) est monofonctionnalisée en thioester **22** (resp. **32**) par substitution nucléophile à partir du thioacétate de

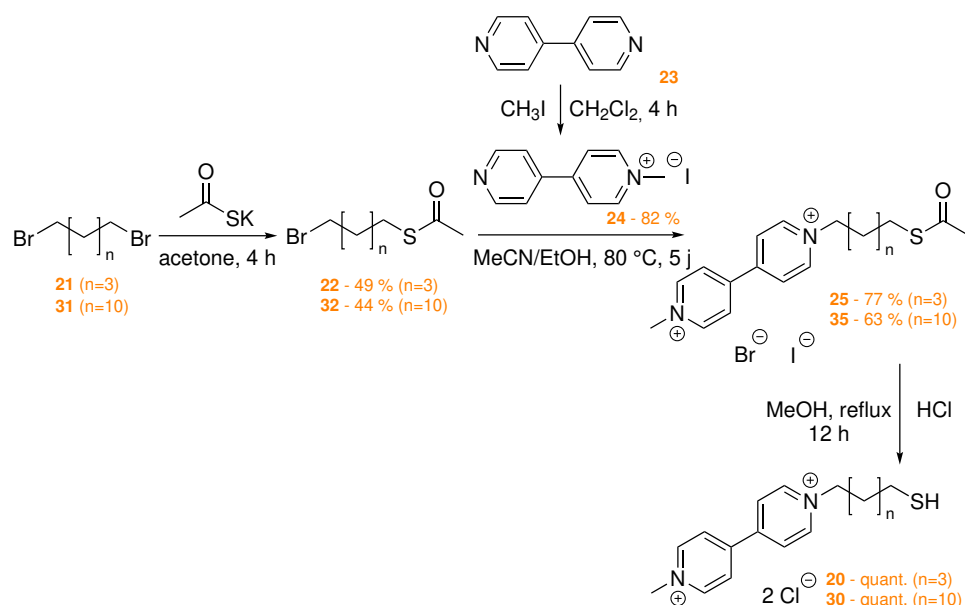


FIGURE IV.21 – Voie de synthèse des viologènes monométhylés **20** et **30**.

potassium. [26] Le composé **22** (resp. **32**) est alors mis en présence de l'iodure de *N*-méthylbipyridium **24**, préalablement synthétisé à partir d'iodométhane et de 4,4'-bipyridine **23**. [27] Une substitution nucléophile mène alors au viologène alkylé protégé par une fonction thioester **25** (resp. **35**). La déprotection du thioester **25** (resp. **35**) en milieu méthanolique acide mène quantitativement à la sonde cible thiolée **20** (resp. **30**) sous forme d'un sel chloré. [25, 28] Les composés **20** et **30** sont ainsi obtenus avec un rendement global respectivement de 38 % et 28 %.

3. Caractérisations des dérivés greffables **20** et **30**

Les dérivés **20** et **30** ont été caractérisés par des méthodes électrochimiques et spectroscopiques (absorption UV-visible et résonance paramagnétique électronique). L'illustration des caractéristiques se focalisera principalement sur l'exemple de la sonde **30**.

Caractérisations électrochimiques et spectroélectrochimiques. Les signatures voltampérométriques et spectroélectrochimiques de la sonde **30** en milieu organique et en milieu aqueux sont données en FIGURE IV.22. En milieu organique, les propriétés électrochimiques de la sonde **30** sont parfaitement analogues au tétrafluoroborate de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium [FIGURE IV.22 (a)]. Deux vagues de réduction monoélectroniques réversibles sont observées à $E_{1/2} = -0,53$ V/ECS et $E_{1/2} = -0,92$ V/ECS. Seul un léger décalage des potentiels standard – de l'ordre de 50 mV vers les bas potentiels – est à noter par rapport au tétrafluoroborate de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium. Optiquement, la monoréduction est associée à la disparition de la bande à $\lambda_{30^{2+}} = 269$ nm et à l'apparition des bandes à $\lambda_{30^{+\bullet},1} = 397$ nm et $\lambda_{30^{+\bullet},2} = 604$ nm, comme pour le composé de référence [FIGURE IV.22 (b)].

En revanche, en milieu aqueux, les propriétés diffèrent fortement du chlorure de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium dans les mêmes conditions [FIGURE IV.22 (c)]. Ces propriétés sont *a priori* imputables à

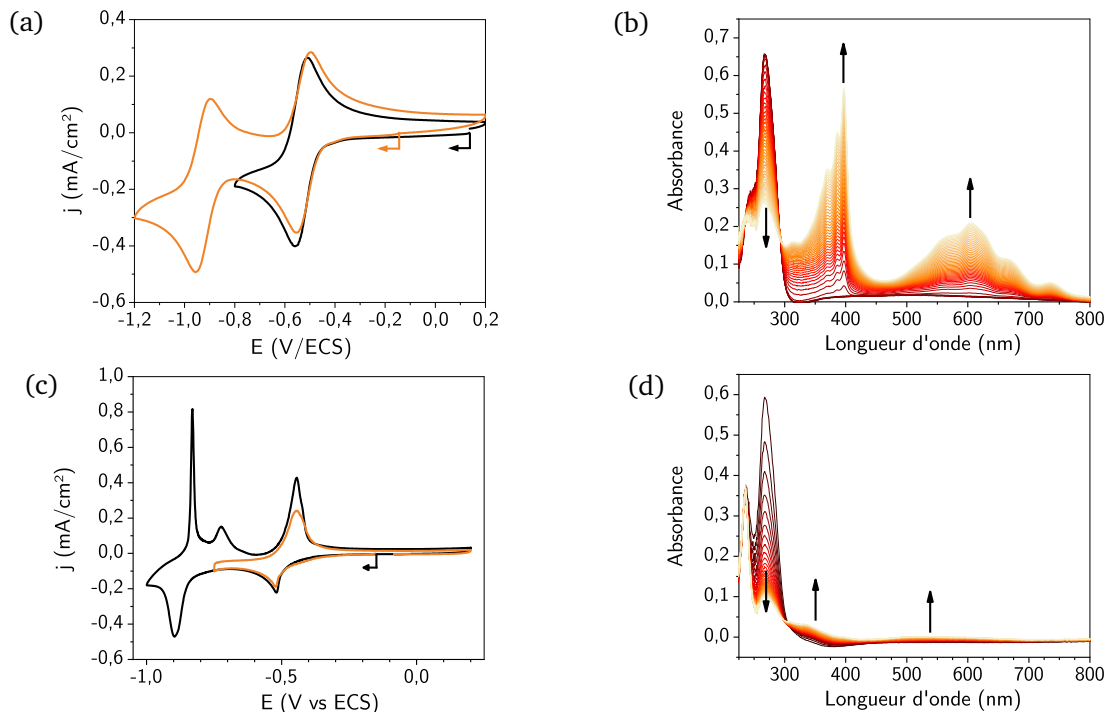


FIGURE IV.22 – Caractérisations électrochimiques et spectroélectrochimiques de la sonde **30**. Les expériences (a) et (b) ont été menées en milieu acétonitrile dégazé à l'argon en présence de BuN_4PF_6 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ tandis que les expériences (c) et (d) l'ont été en milieu aqueux dégazé à l'argon en présence de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (a) et (c) Voltampérogrammes acquis sur électrode en carbone vitreux ($v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) pour une concentration en **30** $c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. (b) et (d) Superposition de spectres UV-visible acquis au cours d'une réduction exhaustive sur grille de platine à $E = -0,75 \text{ V/ECS}$ ($[\text{30}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ – $l = 0,1 \text{ cm}$).

la présence de la chaîne dodécyle qui entraîne l'adsorption des formes réduites à la surface de l'électrode. Pour l'étude en réduction jusqu'à $E = -0,75$ V/ECS, le pic de première réduction n'est pas purement de nature diffusive. L'oxydation associée présente d'ailleurs une signature d'adsorbat, détectable par la symétrie du pic anodique, ce qui va de le même sens. Pour un balayage anodique poussé jusqu'à $E = -1,0$ V/ECS, les pics en cloche de seconde oxydation et réduction sont également caractéristiques d'un phénomène d'adsorption. La multiplicité des pics de réoxydation suggère d'ailleurs plusieurs formes pour la sonde totalement réduite, potentiellement adsorbée sur l'électrode et sous forme libre en solution.

La signature optique de la sonde **30** en réduction tend à appuyer ces hypothèses [FIGURE IV.22 (d)]. Contrairement à la bande vers $\lambda = 235$ nm attribuable à la fonction thiol, la bande vers $\lambda_{30^{2+}} = 267$ nm disparaît au cours de la réduction. Seules des bandes larges et de faible intensité apparaissent entre 300 et 400 nm et entre 500 et 600 nm. Ces résultats sont cohérents avec la légère teinte violacée de la sonde ainsi que sa précipitation partielle à l'issue de la première réduction : le faible signal observé est donc principalement dû à une faible quantité d'espèces libres en solution, les autres signaux correspondant à une absorption à l'état solide.

Les propriétés spectroscopiques des dérivés de viologène à l'état $V^{+\bullet}$ peuvent également être étudiées à l'issue d'une photoréduction en solution aqueuse. Ce processus met en jeu un photosensibilisateur, du chlorure de tris(bipyridine)ruthénium (II), et un donneur sacrificiel, la triéthanolamine [FIGURE IV.30 (a)]. [29]. Cette étude a permis d'étudier spécifiquement les propriétés du composé **20**, qui diffèrent de la sonde **30**. Les spectres de la solution avant et après irradiation par une diode électroluminescente centrée sur $\lambda = 455$ nm pendant 10 minutes sont fournis en FIGURE IV.30 (b) en ANNEXE. La forme $20^{+\bullet}$ présente bien les signatures optiques propres à la forme radicalaire libre des viologènes auxquelles s'ajoute un signal résiduel entre 700 et 1000 nm qui correspond à la formation des structures dimériques en solution. [30] Le composé **20** présente une réponse optique plus aisément détectable que la sonde **30** en solution aqueuse, ce qui tend à privilégier son utilisation pour la fonctionnalisation des nanoparticules.

Caractérisations par résonance paramagnétique électronique. La sonde $30^{+\bullet}$ a été caractérisée par résonance paramagnétique électronique. Pour éviter tout problème d'agrégation ou de précipitation dans l'eau, la forme réduite $30^{+\bullet}$ a été générée chimiquement par ajout de dithionite de sodium, en présence de cucurbit[7]urile, un cavitand connu pour former des complexes d'inclusion stables avec les dérivés du viologène. [31] Le spectre de résonance paramagnétique électronique [FIGURE IV.23] présente les signatures de trois espèces radicalaires, notées A, B et C, qui se superposent. En dehors de la forme A due au radical $SO_2^{\bullet-}$ introduit en excès ($g = 2,00561$) [FIGURE IV.31] [20], la forme C ($g = 2,0033$) avec une structure hyperfine correspond à la sonde monomérique $30^{+\bullet}$. La complexation avec le cucurbit[7]urile permet de maintenir la sonde sous forme monomérique, malgré une tendance à

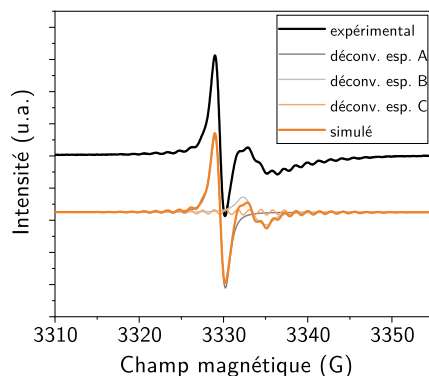


FIGURE IV.23 – Spectre expérimental et simulé de résonance paramagnétique électronique du radical $30^{+\bullet}$ ($g = 2,0033 - 2N + 14H - a_{2N} = 4,1$ G, $a_{5H} = 2,8$ G, $a_{10H} = 2,8$ G, $a_{2H} = 1,4$ G et $a_{2H} = 0,2$ G) en milieu aqueux formé par réduction chimique de 30^{2+} ($[30^{2+}] = 0,5$ mmol \cdot L $^{-1}$) par le thionite de sodium $Na_2S_2O_4$ en présence d'un excès de cucurbiturile CB[7].

la dimérisation accrue par le caractère tensioactif de la chaîne dodécyle. [18, 32] Le signal non résolu et large B ($g = 2,0033$) pourrait, quant à lui, donc correspondre à la forme solide et oligomérique de $30^{+\bullet}$. Obtenir un signal résolu avec des couplages hyperfins observables est complexe à mettre en œuvre ; néanmoins, le seul signal B de faible résolution permet déjà d'attester de la réduction du dérivé du viologène. Cette méthode de détection pourrait donc être privilégiée pour détecter une photoréduction d'origine plasmonique à la surface de nanoparticules en suspension colloïdale.

C. Fonctionnalisation des nanoparticules d'or

La capacité de fonctionnalisation des sondes **20** et **30** a été éprouvée initialement sur des nanoparticules immobilisées puis sur des nanoparticules en suspension.

1. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or immobilisées

Une étude préalable de fonctionnalisation d'une électrode macroscopique d'or et d'une électrode modifiée à base de nanoparticules d'or a été menée pour s'assurer de la capacité de greffage des dérivés synthétisés, avant de l'étendre aux nanoparticules en suspension. L'efficacité du greffage a été validée par voltampérométrie cyclique.

Le greffage a été réalisé par immersion d'électrodes d'or, préalablement activées selon le procédé décrit au chapitre II, d'électrodes modifiées dans une solution aqueuse de composé **30** à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

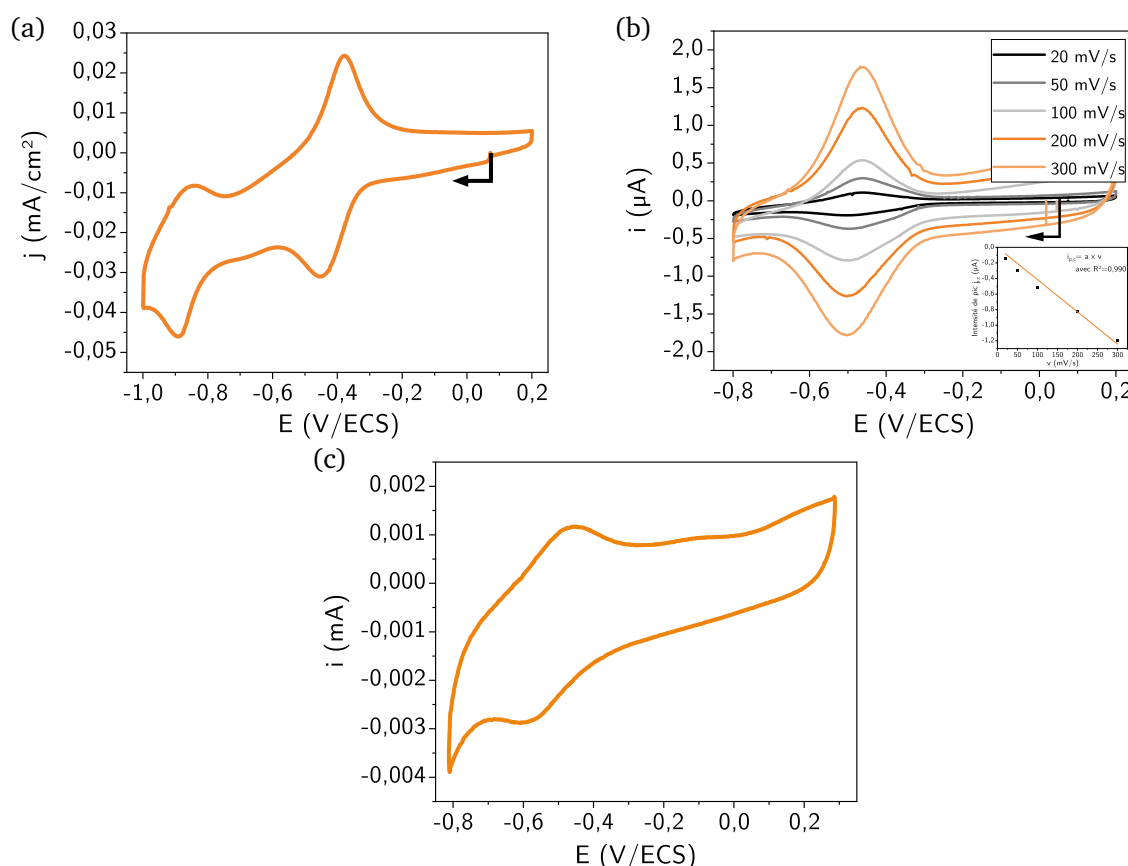


FIGURE IV.24 – Caractérisations électrochimiques des électrodes d'or fonctionnalisées par **30**. Greffage sur électrode d'or polycristallin préalablement activé (a & b) et sur une électrode multifonctionnelle à base de nanobipyramides d'or (c). (a) Voltampérogramme enregistré à $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en milieu acétonitrile en présence de BuN_4PF_6 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (b) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage en milieu aqueux en présence de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (c) Voltampérogramme enregistré à $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en milieu aqueux en présence de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

pendant 1 heure. Les voltampérogrammes acquis, après rinçage, sur les électrodes ainsi fonctionnalisées sont présentés sur la FIGURE IV.24. En milieu organique, l'électrode d'or fonctionnalisée présente une signature électrochimique comparable à l'espèce en solution, si ce n'est que les pics de courant en cloche traduisent un comportement d'une espèce chimisorbée [FIGURE IV.24 (a)]. Les trois formes rédox du viologène sont accessibles à la mesure à des valeurs de potentiels translatées de $\Delta E = +50$ mV par rapport à la sonde en solution. Pour ce qui est du milieu aqueux, seule la première réduction est observable, puisque le mur du solvant intervient pour des potentiels immédiatement inférieurs [FIGURE IV.24 (b)]. La monocouche auto-assemblée s'est révélée stable dans le temps au cours des expériences de voltampérométrie cyclique menées. Une étude en vitesse de balayage a notamment permis de valider le caractère chimisorbée de la sonde par l'intermédiaire d'une dépendance linéaire de l'intensité de pic cathodique $i_{p,c}$ avec la vitesse de balayage v . La charge mise en jeu pendant la réduction permet d'ailleurs d'estimer la densité de couverture de la sonde à la surface de l'or, qui est de l'ordre de $c_{\text{surf}} \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \approx 1,5 \cdot 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit encore $0,6 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Les densités de couverture sont en accord avec les résultats de la littérature mettant en jeu des monocouches de nature proche. [33, 34]

Le greffage a donc été par la suite entrepris sur les nanoparticules d'or immobilisées sur ITO, telles que des nanosphères ou de nanobipyramides, sans aucune activation préalable. Un exemple de voltampérogramme acquis sur une électrode modifiée à base de nanobipyramides en milieu aqueux est donné en FIGURE IV.24 (c). La signature du viologène reste détectable, malgré l'ampleur du courant capacitif. Une estimation du taux de couverture donne environ $c_{\text{surf}} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'ordre de grandeur est proche voire supérieur à ce qui pouvait être obtenu sur une électrode d'or polycristalline, ce qui peut se justifier en prenant en compte les surfaces exposées des nanoparticules d'or, généralement plus réactives. Malheureusement, les mesures spectroélectrochimiques réalisées sur ces échantillons n'ont pas permis d'observer la signature caractéristique de la forme $V^{+\bullet}$. L'absence de ce signal a été attribuée à la faible réponse optique de l'on peut attendre d'une monocouche des dérivés du viologène, d'autant plus que les nanoparticules d'or présentent des propriétés d'extinction déjà très marquées.

Ces résultats sont néanmoins encourageants tant en termes de stabilité et de densité de greffage et ont permis d'envisager un greffage des composés thiolés directement en suspension colloïdale.

2. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or en suspension

Différentes conditions de modification de surface des nanoparticules en suspension ont été testées dans le cadre de la fonctionnalisation par le dérivé thiolé **20**. La nature du tensioactif stabilisant les nanoparticules et les concentrations relatives en or, en tensioactif initial et en viologène sont autant de paramètres à prendre en compte. En premier lieu, les nanoparticules stabilisées en milieu citrate n'ont pas permis de fonctionnalisation sans agrégation préalable. Ce comportement est attribué à la charge respective des nanoparticules et des unités viologène : l'ajout de viologènes cationiques vient déstabiliser les nanoparticules dont la charge de surface est de signe opposé. Seules les nanoparticules stabilisées en surface par du bromure de triméthylcétylammonium (CTAB) ont pu être fonctionnalisées. Un abaissement de la concentration initiale en CTAB de $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été nécessaire, en plus d'un maintien à 45°C de la suspension, afin d'activer cinétiquement le greffage. La substitution du tensioactif par la sonde thiolée n'est *a priori* pas totale compte tenu de la forte affinité du CTAB avec la surface d'or : il faut donc s'attendre à un taux de greffage moindre que ce qui a pu être constaté sur les nanoparticules immobilisées.

Un exemple de fonctionnalisation de nanoparticules par **20**, suivie par spectroscopie d'extinction, est donné en FIGURE IV.25. Un léger effet hypsochrome est observé après la mise en contact avec la sonde **20** en solution. Ce constat va de pair avec le maintien de la bande d'absorption dans le proche ultraviolet, caractéristique du viologène, à l'issue de deux cycles de centrifugation/redispersion. Ces deux signatures valident donc la fonctionnalisation au moins partielle des nanobipyramides. On peut néanmoins noter un épaulement le long de la bande plasmonique longitudinale, entre 800 et 900 nm,

qui traduit une légère tendance à l'agrégation résultant de l'abaissement de la quantité de tensioactif en solution. En l'état, les nanoparticules sont tout de même stables sur plusieurs semaines.

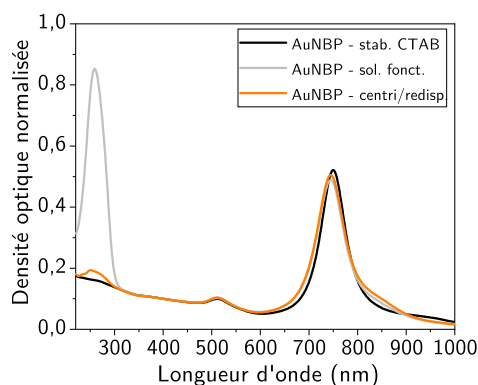


FIGURE IV.25 – Suivi spectroscopique de la fonctionnalisation des nanobipyramides d'or en suspension en milieu bromure de triméthylcétylammonium. Les spectres correspondent aux trois phases de fonctionnalisation : (1) la suspension initiale avec $[CTAB] = 0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (2) la suspension de fonctionnalisation à l'issue d'un jour à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence de la sonde **20** et (3) la suspension à l'issue de deux cycles de centrifugation/redispersion. Les spectres acquis ont été normalisés relativement à la densité optique à 400 nm pour comparer les signaux à quantité d'or relative constante.

Pour valider et quantifier l'efficacité de la fonctionnalisation, une réduction chimique des viologènes en surface des nanoparticules a été entreprise par les ions dithionite. Les suspensions ainsi obtenues ont été caractérisées par résonance paramagnétique électronique (RPE). Les nanoparticules se sont révélées particulièrement instable vis-à-vis de l'agrégation dans un milieu aussi complexe (réducteur, forte concentration en sel, présence de radicaux inorganiques), si bien que le radical viologène $V^{+\bullet}$ n'a donc pas pu être détectée. Une optimisation de la voie de fonctionnalisation est donc à envisager pour accroître la stabilité des nano-objets. Préférer un passage préalable par des agents stabilisants neutres, comme le polysorbate 80 déjà utilisé pour la fonctionnalisation par les ions citrate dans le chapitre II ou un cogreffage dérivé thiolé|PEG thiolé sont autant de leviers potentiels pour y remédier.

À ce stade, les nanoparticules fonctionnalisées n'ont pas été étudiées sous excitation plasmonique pour évaluer leur propriétés photocatalytiques. Pour autant, ces systèmes hybrides laissent entrevoir des perspectives prometteuses, notamment immobilisés sur une électrode.

D. Perspectives de développement des systèmes hybrides nanoparticules-viologènes

Un système en suspension peu adapté à la réduction photocatalytique. Les exemples de photocatalyse plasmonique dans la littérature mettent en jeu principalement un contact entre l'or et le dioxyde de titane TiO_2 pour assurer la séparation de charges. Des nanoparticules d'or sont mises en contact avec des nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 via une fonctionnalisation post-synthèse. Grâce au contact métal|semi-conducteur, les électrons chauds générés sous excitation plasmonique sont alors transférés vers le dioxyde de titane TiO_2 , tandis que les trous chauds restent localisés en surface des nanoparticules d'or. De tels systèmes hybrides sont donc parfaitement adaptés à une réduction localisée au niveau du dioxyde de titane et une oxydation au niveau de l'or. [35] En revanche, ils ne peuvent s'appliquer à la réduction des dérivés de viologène chimisorbés à la surface de l'or.

Seule une étude sur des nanoparticules d'or fonctionnalisées, c'est-à-dire sans séparation de charge, peut donc être envisagée. Pour que la réduction puisse être mise en évidence, il est nécessaire que la forme réduite radicalaire soit détectée – par exemple par résonance paramagnétique électronique – en parallèle de l'excitation plasmonique. Une fois l'irradiation arrêtée, la réversibilité électrochimique des viologènes entraînera en effet une réoxydation spontanée via un transfert électronique vers la nanoparticule.

Vers une détection Raman sous contrôle photoélectrochimique. Le dispositif mis en œuvre pour les monomères électropolymérisables pourrait être décliné désormais avec une mesure Raman, comme l'ont mené K. A. WILLETS *et coll.* avec le 4-aminothiophénol. [4] Des études de la littérature ont déjà pu montrer la capacité à détecter les états rédox des dérivés de viologène par spectroélectrochimie Raman à la surface de nanoparticules d'or. [36] Par analogie, l'électrode modifiée fonctionnalisée serait portée à un potentiel légèrement supérieur au potentiel de réduction des sondes viologéniques et soumise à une excitation plasmonique. Un suivi au cours du temps des bandes Raman caractéristiques des différents états rédox des viologènes permettrait alors de détecter le transfert électronique responsable de la réduction. Le dispositif en question est décrit succinctement et schématiquement en FIGURE IV.26.

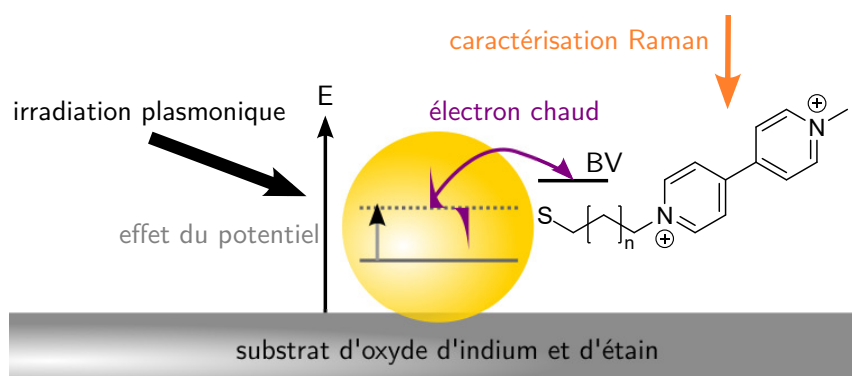


FIGURE IV.26 – Représentation schématique du dispositif de détection Raman de la réduction mono-électronique des viologènes sous contrôle photoélectrochimique.

À nouveau, la mesure en continu, pendant l'application du potentiel et l'excitation, est nécessaire. Même si un transfert électronique a lieu vers le dérivé de viologène, le transfert électronique inverse sera rapidement observé, si le stimulus énergétique (électrochimique et/ou photochimique) n'est pas maintenu au cours de la mesure. Ces perspectives, certes ambitieuses techniquement au regard des difficultés observées pour la méthode par absorption, sont néanmoins très motivantes. La multiplicité des sondes synthétisées ou en cours de synthèse, qui diffèrent par leur potentiel standard, devrait ainsi pouvoir illustrer l'applicabilité de la photoélectrocatalyse plasmonique via le contrôle du potentiel d'électrode.

Annexes - Chapitre IV

Propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or en oxydation

Simulations numériques

Les paramètres optiques utilisés dans les simulations numériques ont déjà été rassemblés dans l'annexe propre au chapitre III. Les propriétés optiques du dioxyde de titane TiO_2 sont données FIGURE - ANNEXE IV.27. Les résultats des simulations numériques abordées dans le corps du chapitre sont également présentées dans ce qui suit [FIGURE - ANNEXE IV.28].

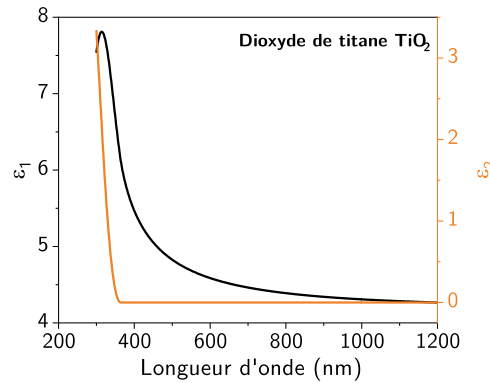


FIGURE IV.27 – Permittivité diélectrique complexe $\underline{\epsilon} = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ expérimentale pour le dioxyde de tiane TiO_2 . Données issues de [37].

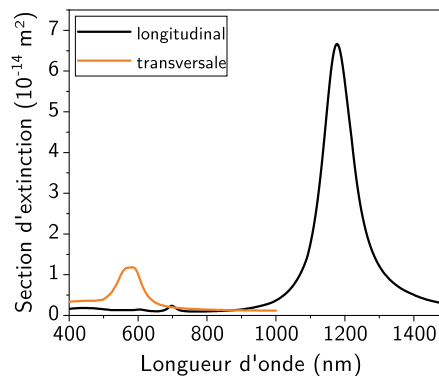


FIGURE IV.28 – Section efficace d'extinction simulée de la résonance longitudinale et de la résonance transversale d'une nanobipyramide dans un environnement purement polymérique. La simulation en question permet d'estimer à travers ce cas limite le décalage plasmonique maximal atteignable.

Développement des électrodes multifonctionnelles pour la photoélectropolymérisation

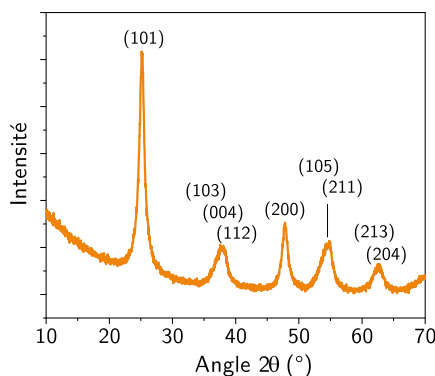


FIGURE IV.29 – Diffractogramme des rayons de l'échantillon de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 de phase anatase. Mesure effectuée entre $2\theta = 10^\circ$ et 70° avec une irradiation X de la raie $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ($1,542 \text{ \AA}$).

Propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or en réduction

Caractérisations des sondes viologéniques

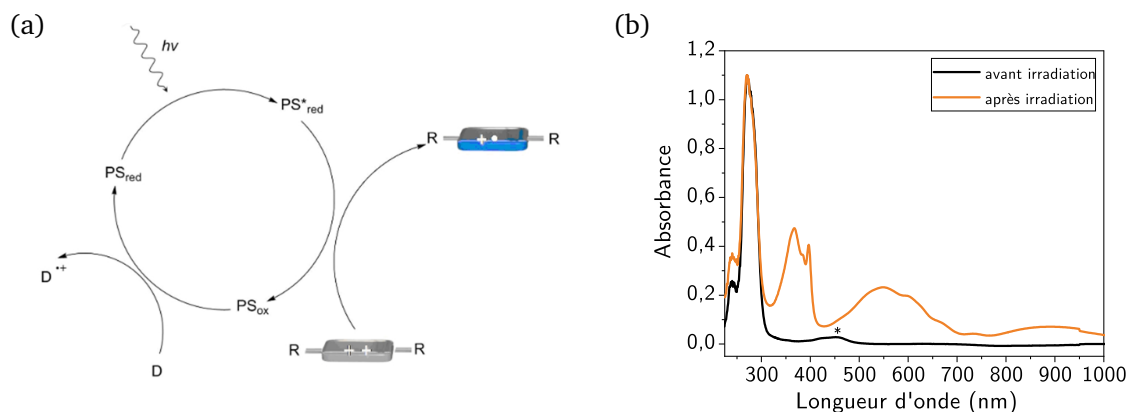


FIGURE IV.30 – Photoréduction de la sonde **20**. (a) Principe et mécanisme de la photoréduction de viologènes avec PS le photosensibilisateur et D le donneur. (b) Spectres UV-visible de photoréduction de la sonde **20** à $c \approx 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de chlorure de tris(bipyridine)ruthénium (II) (PS) à $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de triéthanolamine (D) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avant et après une irradiation à $\lambda = 455 \text{ nm}$ pendant 10 min. Le signal indiqué par * correspond au chlorure de tris(bipyridine)ruthénium (II).

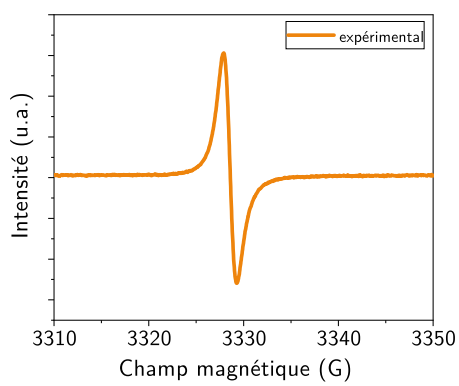


FIGURE IV.31 – Spectre de résonance paramagnétique électronique du radical $\text{SO}_2^{\bullet-}$ formé par mise en contact des ions dithionite avec l'eau. Le radical est caractérisé par un facteur de LANDÉ $g = 2,0056$.

Références bibliographiques - Chapitre IV

- [1] H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda, K. Murakoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 16051.
- [2] C. Wang, X.-G. Nie, Y. Shi, Y. Zhou, J.-J. Xu, X.-H. Xia, H.-Y. Chen, *ACS Nano* **2017**, *11*, 5897.
- [3] E. Pensa, J. Gargiulo, A. Lauri, S. Schlücker, E. Cortés, S. A. Maier, *Nano Letters* **2019**, *19*, 1867.
- [4] Y. Yu, K. D. Wijesekara, X. Xi, K. A. Willets, *ACS Nano* **2019**, *13*, 3629.
- [5] Y. Takahashi, Y. Furukawa, T. Ishida, S. Yamada, *Nanoscale* **2016**, *8*, 8520.
- [6] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *147*, 339.
- [7] R. J. Waltman, J. Bargon, *Canadian Journal of Chemistry* **1986**, *64*, 76.
- [8] M. Zhou, M. Pagels, B. Geschke, J. Heinze, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 10065.
- [9] Y. Wang, S. Wang, S. Zhang, O. A. Scherman, J. J. Baumberg, T. Ding, H. Xu, *Nano Research* **2018**, *11*, 6384.
- [10] M. Buda, A. Iordache, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, J. L. Sessler, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 6810.
- [11] V. J. Bhanvadia, Y. J. Mankad, A. L. Patel, S. S. Zade, *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 13565.
- [12] A. Korent, K. Soderžnik, S. Šturm, K. Rožman, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 106504.
- [13] S. E. Aggadi, N. Loudiyi, A. Chadil, Z. E. Abbassi, A. E. Hourch, *Mediterranean Journal of Chemistry* **2020**, *10*, 138.
- [14] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, S. Niizuma, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1793.
- [15] J. Arjomandi, S. Eshghi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *690*, 38.
- [16] V.-Q. Nguyen, Y. Ai, P. Martin, J.-C. Lacroix, *ACS Omega* **2017**, *2*, 1947.
- [17] L. Striepe, T. Baumgartner, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 16924.
- [18] A. T. Buck, J. T. Paletta, S. A. Khindurangala, C. L. Beck, A. H. Winter, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 10594.
- [19] T. Watanabe, K. Honda, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 2617.
- [20] M. Marchini, M. Baroncini, G. Bergamini, P. Ceroni, M. D'Angelantonio, P. Franchi, M. Lucarini, F. Negri, T. Szreder, M. Venturi, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 6380.
- [21] M. Datta, R. E. Jansson, J. J. Freeman, *Applied Spectroscopy* **1986**, *40*, 251.
- [22] B. de Nijs, F. Benz, S. J. Barrow, D. O. Sigle, R. Chikkaraddy, A. Palma, C. Carnegie, M. Kamp, R. Sundararaman, P. Narang, O. A. Scherman, J. J. Baumberg, *Nature Communications* **2017**, *8*, 994.
- [23] L. Yu, A. Du, L. Yang, Y. Hu, W. Xie, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13*, 5495.
- [24] P. D. James Speight, *Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition*, McGraw-Hill Education **2005**.
- [25] Z. Chu, Y. Han, P. Král, R. Klajn, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 7023.
- [26] X. Tang, T. W. Schneider, J. W. Walker, D. A. Buttry, *Langmuir* **1996**, *12*, 5921.
- [27] Y. S. Park, E. J. Lee, Y. S. Chun, Y. D. Yoon, K. B. Yoon, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7123.
- [28] G. Sobczak, I. Misztalewska-Turkowicz, V. Sashuk, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 5306.
- [29] D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 5660.

- [30] C. Kahlfuss, E. Saint-Aman, C. Bucher, Redox-Controlled Intramolecular Motions Triggered by - Dimerization and Pimerization Processes, in *Organic Redox Systems*, pages 39–88, John Wiley & Sons, Ltd **2016**.
- [31] E. Masson, X. Ling, R. Joseph, L. Kyeremeh-Mensah, X. Lu, *RSC Advances* **2012**, *2*, 1213.
- [32] M. R. Geraskina, A. S. Dutton, M. J. Juetten, S. A. Wood, A. H. Winter, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 9435.
- [33] J. Yan, J. Li, W. Chen, S. Dong, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 1001.
- [34] J. Li, J. Yan, Q. Deng, G. Cheng, S. Dong, *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 961.
- [35] Y. Zhang, S. He, W. Guo, Y. Hu, J. Huang, J. R. Mulcahy, W. D. Wei, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 2927.
- [36] B.-Y. Wen, J. Yi, Y.-H. Wang, K. Madasamy, H. Zhang, M. Kathiresan, J.-F. Li, Z.-Q. Tian, *Electrochemistry Communications* **2016**, *72*, 131.
- [37] S. Sarkar, V. Gupta, M. Kumar, J. Schubert, P. T. Probst, J. Joseph, T. A. König, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 13752.

Conclusion générale et perspectives

Le développement de voies de synthèse de nanoparticules d'or de taille et de morphologie variées a contribué fortement à leur essor au cours des dernières décennies. L'or à l'échelle nanométrique présente en effet des propriétés intrinsèques, qui diffèrent du matériau massif. Du point de vue de la réactivité de surface, les nano-objets en or se sont révélés particulièrement actifs en catalyse et en électrocatalyse oxydative. Des applications toujours plus nombreuses, notamment dans le domaine biologique et médical, tirent également profit de leurs propriétés optiques exceptionnelles, issues du phénomène de résonance plasmon. Leur utilisation à des fins photocatalytiques a permis d'illustrer la contribution conjointe des effets catalytiques et plasmoniques pour activer des transformations chimiques : le transfert d'électrons ou de trous chauds, issus des mécanismes d'excitation et de relaxation plasmonique, a été identifié comme étant à l'origine de ces phénomènes. Plus récemment, des exemples de transformations photoélectrocatalysées par effet plasmonique ont été observées : ces réactions nécessitent à la fois une excitation plasmonique ainsi qu'un contrôle du potentiel des nanoparticules d'or, mettant ainsi en évidence un couplage complexe entre les propriétés plasmoniques, catalytiques et électrochimiques de l'or. L'électrochimie apparaît donc comme un outil majeur pour approfondir les effets du potentiel sur les propriétés plasmoniques et photocatalytiques à l'échelle de ces nano-objets.

Les expertises du laboratoire en matière de synthèse de nanoparticules, de caractérisations photoniques et électrochimiques nous ont invité à ouvrir un nouvel axe de recherche profondément pluridisciplinaire autour du couplage entre les caractéristiques électrochimiques des nanoparticules d'or et leurs propriétés plasmoniques et photoélectrocatalytiques. Pour mener à bien cette étude, nous avons été amenés à développer des électrodes modifiées transparentes à base de nanoparticules d'or, qui conservent les propriétés optiques de la suspension et qui permettent d'analyser les propriétés électrochimiques des nanoparticules d'or synthétisées. Ces électrodes modifiées transparentes ont ensuite été utilisées pour étudier la corrélation entre les propriétés plasmoniques des nano-objets et leur réponse électrochimique sous contrôle potentiométrique. Enfin, des systèmes hybrides associant des nanoparticules d'or et des espèces moléculaires électroactives ont été mis en place et caractérisés préalablement dans le but d'approfondir les mécanismes et d'étendre les applications photoélectrocatalytiques à des objets anisotropiques.

Développement et caractérisations d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or. Le développement d'électrodes modifiées à base de nanoparticules d'or a nécessité la synthèse de nano-objets de morphologie et de polydispersité bien contrôlées. Dans cette thèse, nous nous sommes restreints à l'étude comparée de nanosphères de diamètre compris entre 10 et 70 nm et de nanobipyramides d'or

de 85 nm de long et 25 nm de large, synthétisées selon des procédés développés précédemment au laboratoire. La robustesse des voies de synthèse nous a permis de caractériser précisément l'état de leur surface en lien avec les études électrochimiques ultérieures : les nanosphères ont révélé une structure multifacétée avec des domaines {100}, {110} et {111} étendus, alors que les nanoparticules anisotropes présentent une surface localement moins bien définie du fait du caractère accidenté de leur géométrie.

Les suspensions de nanoparticules de faible polydispersité ont été utilisées comme point de départ pour le développement d'électrodes modifiées. Nous avons retenu un procédé par greffage sur un substrat transparent d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), nécessitant une activation de surface des nanoparticules d'or par changement d'agent stabilisant ainsi qu'une fonctionnalisation préalable de la surface de l'électrode par des groupements silane. Cette approche a permis de produire des électrodes modifiées de densité en nanoparticules variant de 1 à 250 part · μm^{-2} , sans que l'intégrité de la réponse plasmonique individuelle n'en soit modifiée. De telles électrodes répondent ainsi aux objectifs d'étude électrochimique des nano-objets, tout en laissant la possibilité de suivre en parallèle leurs propriétés spectroscopiques et/ou catalytiques.

Ces électrodes fonctionnalisées par des nano-objets chimisorbés ont été mises à profit pour étudier le comportement électrochimique de l'or à l'état nanoparticulaire, par comparaison avec le matériau massif. Les mesures électrochimiques sur l'or en milieux aqueux acide et basique ont mis en évidence l'importance du mode de préparation de l'électrode par physi- ou chimisorption, de l'état de surface de la nanoparticule selon la présence d'agents stabilisants résiduels et de la cristallinité des faces exposées. L'analyse des réponses électrochimiques dans le domaine d'oxydation de l'or permet de conclure partiellement sur l'état de la surface des nano-objets (nature des facettes, extensions relatives), confirmant ainsi les caractérisations microscopiques préalables. Le recours au procédé d'électrodéposition sous potentiel d'adatomes de plomb a validé et enrichi les conclusions précédentes en explicitant les facettes cristallines exposées et leur expansion relative. La résolution des signatures électrochimiques reste néanmoins limitée, si bien qu'il était légitime de s'intéresser aux conséquences optiques des phénomènes électrochimiques à la surface de l'or.

Modulations électrochimiques des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or. La transparence des électrodes modifiées offre l'opportunité d'étudier de concert les propriétés électrochimiques et spectroscopiques des nanoparticules d'or. Un suivi spectroscopique continu du plasmon au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique dans la gamme $E = 0,9$ et $2,0$ V/ERH nous a permis de mettre en évidence un décalage de la position du plasmon sur des amplitudes variant de $\Delta\lambda \approx 5$ nm pour les nanosphères à $\Delta\lambda \approx 50$ nm pour les nanobipyramides. En procédant à la superposition de la position de la bande plasmonique et du courant en fonction du potentiel, nous avons pu aller plus loin dans l'interprétation. Cette représentation spécifique met en avant une modulation plasmonique discontinue et hystérétique : un décalage vers le rouge est observé dans le domaine d'oxydation de l'or et, dès lors que la réduction débute, un retour à la position initiale du plasmon a lieu. La corrélation entre l'oxydation de l'or et le décalage de la bande plasmonique permet ainsi d'expliquer le comportement hystérétique du plasmon, dans la mesure où oxydation et réduction de l'or ont lieu dans des domaines disjoints de potentiel. Pour expliquer l'origine de la discontinuité, des expériences plus poussées ont montré que les paliers plasmoniques étaient associés à des événements successifs qui peuvent correspondre soit à une croissance homogène de la couche d'oxydes par couches successives, soit à une oxydation localisée selon les facettes exposées.

Nous avons complété l'étude expérimentale par des simulations numériques de systèmes cœur-coquille Au@AuO_x , pour discriminer les modes d'oxydation. Cet outil s'est révélé particulièrement performant, puisqu'il a entre autres validé l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes déterminée par spectroscopie photoélectronique X. Les résultats qui en découlent offrent des arguments supplémentaires en faveur d'un mécanisme de croissance par couches successives, tout en suggérant que l'épaisseur de couches puisse être inhomogène à l'échelle de l'échantillon. Cette conclusion laisse donc entrevoir un contrôle au moins partiel de l'oxydation selon l'état de surface de l'or. Des études spectro-électrochimiques à l'échelle de la nanoparticule unique sont actuellement en cours en collaboration avec

l'institut Lumière-Matière (iLM) pour déterminer si la cristallinité de surface joue un rôle prépondérant dans la modulation de la réponse plasmonique.

La méthodologie spectroélectrochimique sur des nanoparticules s'est avérée également adaptée à l'élucidation de la structure et de la composition des nano-objets, puisque nous avons pu détecter une réponse spécifique de l'élément argent dans les cas des nanobâtonnets et des nanobipyramides entre $E = 0,5$ et $0,9$ V/ERH. Cette information dépasse une dimension purement descriptive, dans la mesure où elle est aussi le reflet de la répartition de l'argent au cours de la phase de croissance des nanostructures.

Vers une modulation des propriétés photoélectrocatalytiques des nanoparticules d'or. Les caractérisations préalables des électrodes transparentes modifiées nous a permis de nous assurer de la qualité de leurs réponses électrochimiques et optiques dans le but d'investiger les propriétés électrophotocatalytiques des nanoparticules d'or. Nous avons proposé deux approches, encore préliminaires à ce stade, reposant sur des dérivés pyrroliques et sur des dérivés de viologènes, actifs respectivement en oxydation et en réduction. L'ingénierie moléculaire a permis de développer des composés analogues dont le potentiel standard peut être modulé, de sorte que l'on puisse explorer des niveaux d'énergie différents au regard du transfert électronique escompté. En couplant cette modulation énergétique moléculaire à la modification du niveau d'énergie des électrons au sein des nanoparticules et à la diversité de leur géométrie, on dispose donc de plusieurs leviers permettant de rendre efficace le processus catalytique par effet plasmon.

Les dérivés pyrroliques sont connus pour leur capacité à polymériser suite à l'oxydation du monomère, qui s'observe au-delà d'un potentiel seuil. Pour les monomères étudiés, nous avons mis en évidence, entre autres, des domaines de potentiel de polymérisation suffisamment distincts pour sonder des niveaux d'énergie plasmonique différents. Le phénomène de polymérisation s'est également révélé particulièrement intéressant parce qu'il permet d'explicitier la localisation du transfert électronique en cas de polymérisation inhomogène à l'échelle de la nanoparticule. Nous avons donc mené des simulations numériques en ce sens pour prédire les signatures plasmoniques de nano-objets en cas de polymérisation homogène ou localisée. Ces études préliminaires ont ouvert la voie à de premières expériences de photoélectrocatalyse par effet plasmon, dont les résultats ne sont encore que partiels du fait d'une caractérisation difficile de l'échantillon à l'issue de l'expérience. Des pistes d'amélioration d'ordre technique sont envisagées à courts termes. Le greffage en surface des monomères, qui permettrait un transfert électronique plus efficace et plus localisé au voisinage de la nanoparticule, pourrait correspondre à un autre axe d'étude à explorer.

Les dérivés de viologène, quant à eux, ont été exploités pour leurs propriétés spectroscopiques à l'état radicalaire réduit. Des sondes thiolées, modulées en potentiel, ont été envisagées pour assurer un couplage fort par greffage sur les nanoparticules d'or. Certaines d'entre elles ont été synthétisées et caractérisées. Ces études ont montré qu'une détection de leur réduction par effet plasmon n'est pas envisageable par voie spectroscopique. En revanche, les résultats obtenus en spectroscopie de résonance paramagnétique électronique sont plus encourageants. Ces résultats nous ont invité à fonctionnaliser des nanoparticules immobilisées sur substrat et d'autres en suspension. La suite du projet s'intéressera à leur réduction sous excitation plasmonique. Deux approches sont envisagées, soit en suspension avec une détection par résonance paramagnétique électronique, soit sur électrodes modifiées par Raman exalté de surface.

Partie expérimentale

1. General experimental details

A. Synthesis

Nanoparticle synthesis. Unless specified, all reagents and solvents were purchased from commercial sources and used as received. Nanoparticle syntheses were carried out in a dry and cleaned glassware, initially pretreated with *aqua regia* and abundantly rinsed with Milli-Q water. Milli-Q solutions were systemically used for gold nanoparticle synthesis.

Organic synthesis. Unless specified, all reagents and solvents were purchased from commercial sources and used as received. All anhydrous reactions were carried out in dried glassware und under an inert atmosphere of nitrogen. Column chromatographic separations were carried out over Merck silica gel 60 (0.040 – 0.063 mm). Analytical thin-layer chromatography (TLC) was performed on Merck silica gel TLC plates, F-254.

B. Characterizations

NMR analysis. NMR spectra (^1H & ^{13}C) were recorded at room temperature on BRUKER Avance spectrometers operating at magnetic inductions corresponding to ^1H frequencies of 300 and 400 MHz, *i.e.* Avance 300 at 7.05 T (^1H at 300 MHz, ^{13}C at 75 MHz), Avance III 400 at 9.4 T (^1H at 400 MHz, ^{13}C at 101 MHz).

EPR analysis. EPR spectra were recorded at room temperature on BRUKER ELEXSYS E580 spectrometers operating at the X-band 9.4 GHz.

Electron Microscopy. Transmission Electron Microscopy (TEM) and High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images were acquired using JEOL 2100F equipped with a Gatan ultrascan 1000 camera operating at 200 kV. Scanning electron microscopy (SEM) images and EDX analysis were acquired on a ZEISS Supra 55 VP microscope. TEM and SEM statistics were based on measurements using ImageJ software.

UV-visible spectroscopy. The extinction spectra of gold suspensions and gold nanoparticle modified electrodes were recorded with a PerkinElmer UV-vis-NIR Lambda 750 spectrophotometer using 10 mm path PMMA cell for the measurements between 400 nm and 1000 nm and 10 mm path quartz cell for measurements below 400 nm.

Dynamic Light Scattering and Zeta potential measurements. Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta potential measurements were performed using a Malvern Zetasizer Nano series 3600.

Electrochemical measurements. Electrochemical measurements were performed on a Biologic ESP-200 potentiostat equipped with a low current probe.

Spectroelectrochemical measurements. Spectroelectrochemical measurements were performed on a Biologic ESP-300 potentiostat equipped with a low current probe coupled to a MCS 500 and/or MCS 601 UV-NIR Zeiss spectrophotometer NIR Zeiss. Spectroelectrochemical experiments were carried out in a 10 mm path quartz cell for the characterization of gold modified electrodes and in a 1 mm path quartz cell for the characterization of soluble species or gold suspensions.

Electrochemical microspectroscopy experiments were carried out on a Zeiss Axiovert 200 inverted optical microscope coupled with a AvaSpec-2048x64 spectrophotometer.

XRD measurements. XRD measurements were acquired on a Malvern Panalytical Empyrean diffractometer equipped with a copper anticathode.

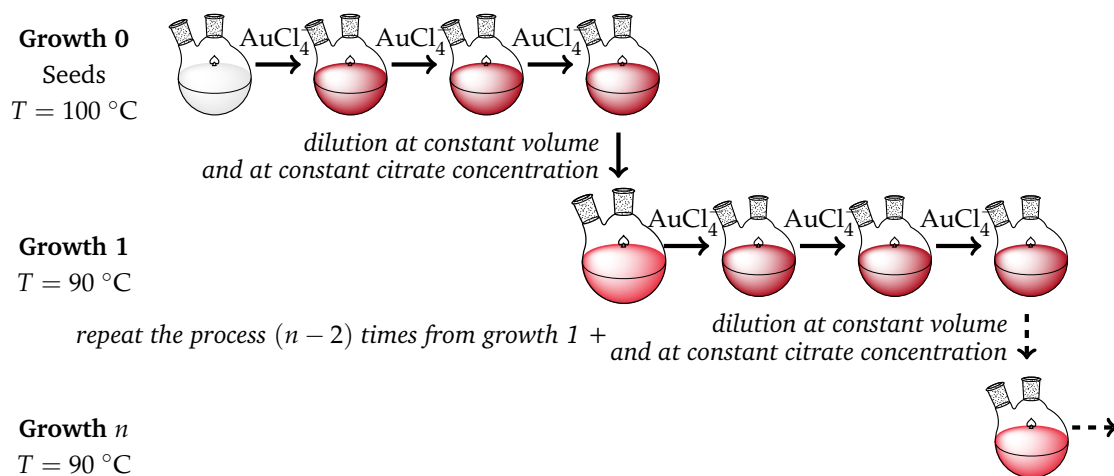
Profilometry measurements. Profilometry measurements were carried out on a DektakXT Bruker stylus profilometer.

XPS measurements. XPS analyses were carried out on a PHI 5000 Versaprobe III apparatus from ULVAC-PHI Inc. A monochromatized Al-K α source (1486.6 eV) was used with a spot size of 200 μm . A charge neutralization system is used to limit charge effect. The remaining charge effect was corrected fixing the In 3d $_{5/2}$ peak of ITO from the support material at 444.4 eV. Spectra of Au, Ag, Sn, In, O, N, C and Si regions were obtained using a pass energy of 27 eV. All the peaks were fitted with CasaXPS software using a Shirley background and gaussian-lorentzian peak shapes, except for Au4f where a reference spectrum taken from a sputtered Au foil in the exact same conditions was used as internal reference for the study of the different AuNP samples. Quantification was carried out using the transmission function of the apparatus and angular distribution correction for a 45° angle.

2. Gold nanoparticle syntheses and functionalization

A. Synthesis of gold nanospheres

Gold nanospheres were prepared through a seeded growth method described in literature. [1] Figure below represents the procedure of gold nanosphere synthesis.



FIGURE

1. Seed-mediated growth process for gold nanosphere synthesis. Gold seeds were prepared by thermal reduction of HAuCl_4 by sodium citrate. Once the synthesis was finished, the nanoparticle growth is carried out through successive HAuCl_4 injections. The sample is diluted to reduce the seed concentration at constant citrate concentration. This suspension was then used as seed suspension and the process was repeated again. Figure adapted from [1].

A 150 mL solution of sodium citrate (2.2 mM) in Milli-Q water was refluxed in a 250 mL three-necked round-bottomed flask for 15 min under vigorous stirring. Once the solution was boiling, 1 mL of HAuCl_4 (25 mM) was injected and the color of the solution changed from yellow to bluish gray and then to soft pink in 10 min. Immediately after the synthesis of the seeds, the suspension was cooled down to 90 °C. 1 mL of HAuCl_4 (25 mM) was injected. After 30 minutes, the process was repeated twice. The suspension was then diluted by removing 55 mL of sample and adding 53 mL of Milli-Q water and 2 mL of sodium citrate solution (60 mM). The remaining suspension was then used as a seed suspension and the process was repeated as many times as needed. Gold nanosphere suspensions were stored as removed from the synthesis suspension in a dry and cleaned glassware for weeks.

B. Synthesis of gold anisotropic nanoparticles

1. Diluted procedure

Gold nanobipyramids were synthesized using a seed mediated growth method adapted from a previous work. [2]

Seed synthesis. Gold seeds were prepared by reduction HAuCl_4 in presence of CTAC surfactant at $20\text{ }^\circ\text{C}$, with a quick addition of $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ solution. A solution of 1.36 g of 25 w% CTAC solution was diluted with Milli-Q water to reach a 16 mL volume. Under stirring at $20\text{ }^\circ\text{C}$, 160 μL HAuCl_4 (25 mM), 144 μL of HNO_3 (0.25 M) and 200 μL of citric acid (0.1 M) were added successively to the solution. Under vigorous stirring (1000 rpm), 200 μL of a cold and fresh NaBH_4 solution (containing 50 mM of NaBH_4 and 50 mM of NaOH) were added in a very short period of time (around 2 seconds). The mixture turned from light yellow to a reddish orange indicating the formation of the gold seeds. The suspension was stirred for one minute to eliminate the hydrogen formed through the decomposition of NaBH_4 and 120 μL of citric acid (0.1 M) were added in the solution. The magnetic stirrer was removed and the vials were tightly closed using the screw cap. The seeds vials were then heated in a closed water bath regulated at $85\text{ }^\circ\text{C}$ for 75-90 minutes for aging. During this step, the seeds became more reddish, indicating a slight increase in size. Finally, they were removed from the bath and stored as it is at room temperature.

Nanoparticle growth. The growth solution was prepared by adding 40 μL HAuCl_4 (25 mM in water) in 4 mL CTAB (47 mM in water). Then, 30 μL of aqueous silver nitrate (5 mM) were added, followed by 60 μL of 8-hydroxyquinoline (0.4 M in ethanol). The growth solution turned light yellow. Typically, 40 μL of gold seeds were introduced into the growth solution under stirring. The mixture was gently stirred for a dozen of seconds and directly put into an oven at $45\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min.

Nanoparticle purification. The nanoparticle suspensions were centrifuged at 8000 rpm for 10 to 60 min to ensure complete precipitation of bipyramids. This first step allowed removal of unreacted reducer, CTAB and other impurities. Then the yellowish supernatant was removed and a 5 mM CTAB solution was added to disperse the particles. The suspension was centrifuged at 8000 rpm for 5 to 30 min. The supernatant is generally slightly purple, indicating that it contains mostly spheres and spheroidal particles. Finally this operation is repeated a second time, and the particles can be stored in a 5 mM CTAB solution for months.

2. Concentrated procedure

Gold nanobipyramids and nanorods were synthesized using a seed mediated growth method from a previous work. [3]

Overgrown seed synthesis. Overgrown gold seeds were prepared by reduction in presence of CTAC surfactant at $20\text{ }^\circ\text{C}$, with a controlled addition of $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ solution. In a 250 mL round-bottom flask, equipped with a $40 \times 20\text{ mm}^2$ oval stirring bar, 6.6 g of commercial 25 w% CTAC (0.78 M) was added to 73 g of Milli-Q water, followed by 800 μL of HAuCl_4 (25 mM) and 1 mL of citric acid solution (0.1 M). The mixture was stirred for a few minutes to reach complete transparency and cooled to $20\text{ }^\circ\text{C}$ with an ice-water bath. Then, 1 mL of $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ solution (containing 50 mM of NaBH_4 and 50 mM of NaOH) was added in 1-2 s, under vigorous stirring (800-1000 rpm). The color changes from pale yellow to brownish orange. The suspension was stirred for one minute to eliminate the hydrogen formed through the decomposition of NaBH_4 and 600 μL of citric acid solution (0.1 M) was added to remove unreacted NaBH_4 . Briefly after, the stirring bar was slowed down to 200-300 rpm and the flask was heated at $85\text{ }^\circ\text{C}$ in a preheated oil bath for 90 min. The oil bath was then removed, and the seed solution was allowed to cool slowly to reach $45 - 50\text{ }^\circ\text{C}$.

In order to overgrow the seeds, the bath temperature was set at 45 – 50 °C and the stirring was increased to 600-700 rpm. A growth solution was prepared separately by mixing 38 mL of CTAB (140 mM), 4.4 mL of HAuCl₄ (25 mM), 800 µL of 40 AgNO₃ (40 mM), 1.1 mL of NaOH (0.1 M) and 2.4 mL of ethanolic HQL (0.4 M) added at the last minute. The growth solution was preheated to 40 °C and then poured into the seed suspension. The mixture is maintained at 45 – 50 °C for 40 min. The overgrown seeds are then centrifuged at 11 000 rpm for 45 min, the supernatant (pale orange-red) is discarded and the particles can be dispersed in 6.5 mL CTAB (1 mM).

Nanoparticle growth. A seed suspension and a growth solution need to be prepared in order to synthesize gold bipyramids. In the seed vial, 1.5 mL of CTAB (137 mM) and 90 µL concentrated overgrown seeds and 20 µL AgNO₃ solution (40 mM) were stirred for 1-2 min in a water bath at 55 – 60 °C. In the growth vial, 1 mL of HAuCl₄ (0.1 M) solution was added quickly under vigorous stirring to 3 mL of CTAB (137 mM) followed by 180 µL of an aqueous solution of tetramethylguanidine (0.8 M). After 1-2 min of stirring, the solution became homogeneous and 60 µL AgNO₃ solution (40 mM) was added. Then, 650 µL of catechol solution (0.8 M) in 25 : 75 EtOH/H₂O was added and the mixture was stirred for 1-2 min : the color changes from orange to brown. Finally, the growth solution was added to the hot seed suspension under stirring over 3-5 min using a pipette. The heating was maintained for at least 15 min.

Nanoparticle purification. The particles are then centrifuged with the addition of 300 µL of EtOH (to reduce the viscosity) for at least 10 min at 8000 rpm, redispersed in 4 mL of CTAB (5 mM) using a sonic bath/sonic probe and then centrifuged again. The final dispersion was done in CTAB (5 mM) the particles can be stored in a 5 mM CTAB solution for months.

3. Gold nanoparticle functionalization

Surfactant exchange from CTAB to citrate. A surfactant exchange protocol to convert concentrated CTAB-AuNP to citrate-AuNP was adapted from the literature. [4] CTAB-AuNBP and CTAB-AuNR were prepared according to the method described by Chateau *et al.* [3] A 1 mL volume of a concentrated CTAB-AuNP suspension (2.5 g/L Au and 5 mM CTAB) was centrifuged at 6000 rpm for 15 min and redispersed in 2 mL volume to reach a CTAB concentration of 1 mM, slightly above the limit of stability of AuNP. The AuNP suspensions were submitted to three cycles of centrifugation 6000 rpm for 15 min, removal of the supernatant and redispersion in a 1 w% Na-PSS ($M_w = 70,000$ g/mol) solution to a final 2 mL volume and ultrasonication. A waiting time of 1 h is maintained between each centrifugation step. At the end, the CTAB concentration is supposed to be lower than 1 µM due to dilution considerations, even if it should be lower due to the high affinity between CTAB and PSS. The PSS-AuNP suspensions were then submitted to a cycle of centrifugation at 6000 rpm for 15 min, removal of the supernatant and redispersion in a sodium citrate solution (5 mM). After 12 h to allow an effective surfactant exchange between PSS and citrate ion, the suspensions were submitted to new two cycles of centrifugation at 6000 rpm for 15 min, removal of the supernatant, redispersion in a sodium citrate solution (5 mM), waiting time of 1 h, yielding to stable dispersion of citrate-AuNP over months.

3. Development of gold nanoparticle modified electrodes

Silane functionalization of glass or ITO-coated glass surface. The same protocol can be applied to glass or ITO-coated glass surface functionalization. The substrates were ultrasonically cleaned with ultra-pure water, acetone and ethanol during 15 min to remove any trace of organic compounds at the surface. The substrates were then dried under nitrogen flow and stored in a dust-free environment. Activation of hydroxyl groups at the surface of the substrate is ensured either by an ozone cleaning process under UV irradiation or by a chemical activation in a detergent solution containing concentrated potassium hydroxide and surfactants. Both procedures were applied during 30 min. The sub-

strates were rinsed using ultra-pure water and dried under nitrogen flow. Activated coverslips were immediately placed in a methanolic solution of 3-(dimethoxymethylsilyl)-1-propanethiol (0.5 M) and N-[3-(dimethoxymethylsilyl)propyl]-1,2-ethanediamine (0.5 M) during 90 min. The substrates were abundantly rinsed with methanol or acetone and dried under nitrogen flow. The substrates were then placed in an oven at 120 °C for 60 min to eliminate remaining ungrafted silanes and form a single-assembled monolayer (SAM).

Functionalization of ITO-coated glass surface with TiO₂ nanoparticles. ITO-coated glass surfaces were functionalized by spin coating with TiO₂ nanoparticles. A commercial suspension of anatase TiO₂ nanoparticles (12.6 w% - Diameter 20-25 nm) was diluted 8 times by mixing 400 µL TiO₂ suspension, 400 µL Milli-Q water, 2.4 mL ethanol and 12 µL of TWEEN 80 solution (10 w%). ITO-coated glass surfaces were cleaned as described for the silane functionalization. The TiO₂ suspension was spin-coated on the surface at 4000 rpm with an acceleration of 500 rpm/s for 60 s. The substrates were then placed in an oven at 160 °C for 120 min. The resulting modified electrodes were abundantly rinsed with water and ethanol to remove TWEEN 80 and TiO₂ stabilizing agents and dried under nitrogen flow.

Nanoparticle grafting. Nanoparticle grafting was carried out immediately after the thermic treatment. TWEEN 80 and citrate nanoparticle suspensions at the desired concentration were deposited on the substrate and maintained in a water-saturated atmosphere to avoid evaporation during a defined duration. The substrates were abundantly rinsed with ultra-pure water, dried under nitrogen flow and stored in a dust-free environment before use.

4. Electrochemical and spectroelectrochemical studies

A. Preparation of modified electrodes from physisorbed gold nanoparticles

Gold physisorbed nanoparticle electrodes were prepared from concentrated gold nanoparticle suspension. CTAB gold nanoparticle suspensions were diluted in Milli-Q water and centrifugated at low rotation speed (2000 rpm) for 30 to 60 min to prevent irreversible aggregation due to the decrease of CTAB concentration. The supernatant was discarded and the procedure was repeated as many times as needed to reach a 20 g/L gold nanoparticle suspension. A 5 µL drop was deposited on a prepolished glassy carbon electrode (3 mm diameter). The solvent was evaporated under an air flow for 5 min. The resulting modified electrodes were abundantly rinsed with ethanol and dried to remove remaining CTAB impurities.

B. Spectroelectrochemical data treatment

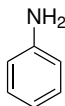
Extinction spectra of gold nanoparticle modified electrodes were acquired every 0.5 s, with an integration time of 0.05 s and average over 5 individual spectra. CV experiments were carried out between 0.5 V and 2.0 V vs RHE at different scan rate (5/50/500 mV/s). The resulting data were processed thanks to a Python[®] code. From each extinction spectrum, the spectral plasmonic position was extracted and correlated to the applied potential at the working electrode, with a reasonable uncertainty of 2.5 mV for the 5 mV/s scan speed. The plasmonic response was plotted versus the applied potential to access to a plasmonic spectroelectrochemical signal. The raw signal was smoothed to decrease noise using a Savitzky-Golay algorithm at the second polynomial order over 10 points. Raw and processed signals were systematically compared to avoid inclusion of additional meaningless information or loss of information.

5. Synthesis and characterizations of the electrochemical probes

A. Electropolymerizable probe characterizations

Aniline **1** and pyrrole **2** were initially distilled respectively under reduced pressure and at atmospheric pressure. Structures of compounds **1** to **4** were verified by ^1H NMR.

Aniline **1**.



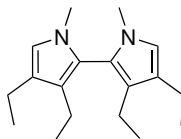
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.20 - 7.14$ (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), $6.80 - 6.74$ (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), $6.72 - 6.68$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H).

Pyrrole **2**.



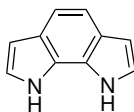
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.37 - 8.05$ (t, 1 H), 6.86 (d, 2 H), $6.35 - 6.34$ (d, 2 H).

N,N-dimethyltétraaethyldipyrrole **3**.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.47$ (s, 2 H), 3.25 (s, 6 H), $2.56 - 2.48$ (q, $J = 7.5$ Hz, 4 H), $2.33 - 2.18$ (m, $J = 7.5$ Hz, 4 H), $1.26 - 1.21$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H), $1.00 - 0.94$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H).

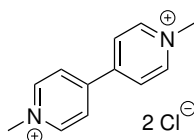
Pyrroloindole **4**.



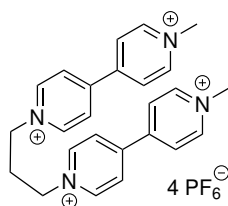
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.62$ (s, 2 H), 7.41 (s, 2 H), $6.99 - 6.97$ (t, $J = 2.7$ Hz, 2 H), $6.66 - 6.64$ (t, $J = 2.7$ Hz, 2 H).

B. Soluble viologen probe characterizations

Compound **10**.

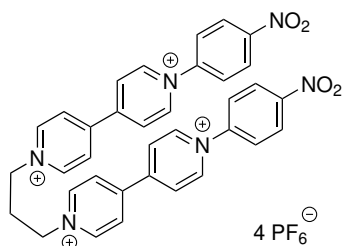


^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : 9.26 (d, $J = 6.7$ Hz, 4 H), 8.73 (d, $J = 6.7$ Hz, 4 H), 4.43 (s, 6 H)
 ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : 148.18 , 146.6 , 126.0 , 48.02 .

Compound 11.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : 9.37 (d, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 9.31 (d, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 8.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 8.76 (d, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 4.81 (t, $J = 7.1$ Hz, 4 H), 4.46 (s, 6 H), 2.75 (hp, $J = 7.1$ Hz, 2 H)

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : 148.9, 147.9, 146.8, 146.1, 126.5, 126.0, 57.7, 48.1, 31.5.

Compound 12.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : 9.77 (d, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 9.42 (d, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 9.00 (d+d, 8 H), 8.67 (d, $J = 8.9$ Hz, 4 H), 8.25 (d, $J = 8.9$ Hz, 4 H), 4.86 (t, 4 H), 2.80 (t, 2 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : 149.87, 149.11, 148.33, 146.30, 146.30, 146.07, 126.96, 126.79, 126.79, 126.35, 125.40, 57.8, 31.56.

C. Synthesis of graftable viologen probes**1. Synthesis of compound 20**

Compound 22. Potassium thioacetate (9.04 g, 79.2 mmol, 1.1 eq) was dissolved in 100 mL of acetone. The solution was degassed and 1,5-dibromopentane (11.50 g, 72.4 mmol, 1.0 eq) is added under nitrogen atmosphere. The mixture, becoming immediately milky due to the potassium bromide precipitation, was stirred first in an water-ice cooling bath and then at room temperature for 4 hours. 50 mL of diethyl ether and 50 mL of water are added to the mixture. The organic phase was collected, dried with magnesium sulfate, filtered and evaporated to afford 15.95 g of the crude (**2**) product. The crude product was purified by pentane-diethyl ether column chromatography (from 100/0 to 90/10) to afford a pure (**2**) product as a colorless oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.88 - 2.82$ (t, 2 H), 2.30 (s, 3 H), 1.90 - 1.77 (q, 2 H), 1.64 - 1.43 (m, 4 H).

Compound 24. 4,4'-bipyridine (3.12 g, 20,0 mmol, 1 eq) was dissolved in 30 mL of dichloromethane. An iodomethane solution (2.83 g, 19,9 mmol, 0.99 eq) in dichloromethane (20 mL) was added dropwise for twenty minutes. The mixture is refluxed for one hour, forming progressively an orange precipitate. The reaction is stopped by removing the solvent and the remaining iodomethane by rotatory evaporation. The resulting solid is filtered, rinsed by cold dichloromethane and dried to give a pure yellowish powder (**3**) (4.81 g, $\eta = 82\%$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) : $\delta = 8.91 - 8.88$ (d, 2 H), $8.79 - 8.76$ (d, 2 H), $8.39 - 8.37$ (d, 2 H), $7.92 - 7.90$ (d, 2 H), 4.43 (s, 3 H).

Compound 25. *N*-methylpyridinium (1.78 g, 6.0 mmol, 1.0 eq) and (5-bromopentane)ethanethioate (2.03 g, 9.0 mmol, 1.5 eq) were introduced in a 20 mL-microwave reaction vial containing an acetonitrile-ethanol (10 mL – 5 mL) mixture. The vial was sealed and heated to 90°C to reach complete dissolution under vigorous magnetic stirring. The reaction mixture, going from a yellowish to a dark orange solution in few hours, was refluxed for 5 days. The resulting heterogeneous reaction medium was then cooled down and poured into dry acetonitrile (10 mL). The resulting precipitate was filtered under vacuum and washed with acetonitrile and pentane to remove excess of (5-bromopentane)ethanethioate to lead to a crude orange powder. The procedure was repeated twice with the previous filtrate. The crude product was purified through dissolution in hot methanol (100 mg/mL) and precipitation by adding ethanol to the mixture to reach a 4 : 1 (v :v) ratio. The resulting solid was filtered and dried to afford an orange powder composed of pure compound (**4**) and already-protected compound (**5**) in a ratio 1 : 2 (2.27 g). The resulting solid was engaged in the next step, without further purification.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : $\delta = 9.37 - 9.35$ (d, 2 H), $9.28 - 9.26$ (d, 2 H), $8.78 - 8.73$ (q, 4 H), $7.94 - 7.92$ (d, 4 H), $4.69 - 4.64$ (t, 2 H), 4.43 (s, 3 H), $2.87 - 2.82$ (t, 2 H), 2.31 (s, 3 H), $2.04 - 1.94$ (m, 2 H), $1.62 - 1.52$ (m, 2 H), $1.42 - 1.32$ (m, 2 H).

Compound 20. To a degassed mixture of unpure solid (**4**), considered as fully protected (476 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq), and methanol (30 mL), 4.81 mL of a 1.25 M methanolic solution of hydrogen chloride (6.02 mmol, 4.0 eq) was added dropwise under nitrogen atmosphere to reach a orange clear solution. The reaction mixture was refluxed for 36 hours. The solvent is then removed in vacuo, resulting in a pure milky orange and highly hygroscopic powder (**5**) in a near-quantitative yield.

2. Synthesis of compound 30

Compound 32. Potassium thioacetate (3.15 g, 27.5 mmol, 1.1 eq) was dissolved in 100 mL of acetone. The solution was degassed and 1,12-dibromododecane (8.215 g, 25.0 mmol, 1.0 eq) is added under nitrogen atmosphere. The mixture, becoming immediately milky due to the potassium bromide precipitation, was stirred first in an water-ice cooling bath and then at room temperature for 5 hours. 50 mL of diethyl ether and 50 mL of water are added to the mixture. The organic phase was collected, dried with magnesium sulfate, filtered and evaporated to obtain the crude product. The crude product was purified by pentane-diethyl ether (from 100 :0 to 90 :10) column chromatography to afford a pure (**12**) product as a white solid (3.59 g, $\eta = 44.3\%$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 3.43 - 3.38$ (t, 2 H), $2.88 - 2.83$ (t, 2 H), 2.32 (s, 3 H), $1.90 - 1.80$ (qt, 2 H), $1.60 - 1.51$ (m, 2 H), $1.44 - 1.24$ (m, 16 H).

Compound 34. 4,4'-bipyridine (3.12 g, 20,0 mmol, 1 eq) was dissolved in 30 mL of dichloromethane. An iodomethane solution (2.83 g, 19,9 mmol, 0.99 eq) in dichloromethane (20 mL) was added dropwise for twenty minutes. The mixture is refluxed for one hour, forming progressively an orange precipitate. The reaction is stopped by removing the solvent and the remaining iodomethane by rotatory evaporation. The resulting solid is filtered, rinsed by cold dichloromethane and dried to give a pure yellowish powder (**3**) (4.81 g, $\eta = 82\%$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) : $\delta = 8.91 - 8.88$ (d, 2 H), $8.79 - 8.76$ (d, 2 H), $8.39 - 8.37$ (d, 2 H), $7.92 - 7.90$ (d, 2 H), 4.43 (s, 3 H).

Compound 36. *N*-methylpyridinium (1.19 g, 4.0 mmol, 1.0 eq) and (12-bromododecane)ethanethioate (1.56 g, 4.8 mmol, 1.2 eq) were introduced in a 20 mL-microwave reaction vial containing an acetonitrile-ethanol (8 mL – 4 mL) mixture. The vial was sealed and heated to $80\text{ }^\circ\text{C}$ to reach complete dissolution under vigorous magnetic stirring. The reaction mixture, going from a yellowish to a dark orange solution in few hours, was refluxed for 5 days. The resulting heterogeneous reaction medium was then cooled down and poured into 50 mL acetonitrile-ethanol mixture (9 : 1 v :v). The resulting precipitate was filtered under vacuum and washed with the acetonitrile-ethanol mixture and pentane to remove excess of (12-bromododecane)ethanethioate. The filtrate was evaporated and the resulting solid was treated with pentane. The solvent was then removed leading a crude orange powder gathered with the previous precipitate. The crude product was purified through recrystallization in water in order to remove trace of *N*-methylpyridinium, highly soluble in water. The resulting solid was filtered and dried to afford a pure orange powder (**14**) (1.56 g, $\eta = 62.7\%$).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO} - d_6$) : $\delta = 9.39 - 9.36$ (d, 2 H), $9.30 - 9.27$ (d, 2 H), $8.79 - 8.73$ (qd, 4 H), $4.70 - 4.65$ (t, 2 H), 4.43 (s, 3 H), $2.83 - 2.78$ (t, 2 H), 2.31 (s, 3 H), $2.01 - 1.92$ (m, 2 H), $1.53 - 1.43$ (m, 2 H), $1.34 - 1.20$ (m, 16 H).

Compound 30. To a degassed mixture of solid (**14**) (489 mg, 0.787 mmol, 1.0 eq) and methanol (30 mL), 2.52 mL of a 1.25 M methanolic solution of hydrogen chloride (3.15 mmol, 4.0 eq) was added dropwise under nitrogen atmosphere to reach an orange clear solution. The reaction mixture was refluxed for 36 hours. The solvent is then removed in vacuo, resulting in a pure milky orange and hygroscopic powder (**15**) in a near-quantitative yield.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, methanol – d_4) : $\delta = 9.30 - 9.27$ (d, 2 H), $9.21 - 9.18$ (d, 2 H), $8.69 - 8.65$ (t, 4 H), $4.78 - 4.72$ (t, 2 H), 4.54 (s, 3 H), $2.51 - 2.45$ (tt, 2 H), $2.13 - 2.05$ (qt, 2 H), $1.61 - 1.53$ (q, 2 H), $1.48 - 1.28$ (m, 16 H).

Références bibliographiques - Partie expérimentale

- [1] N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *Langmuir* **2011**, *27*, 11098.
- [2] D. Chateau, A. Liotta, F. Vadcard, J. R. G. Navarro, F. Chaput, J. Lermé, F. Lerouge, S. Parola, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1934.
- [3] D. Chateau, A. Desert, F. Lerouge, G. Landaburu, S. Santucci, S. Parola, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 39068.
- [4] J. G. Mehtala, D. Y. Zemlyanov, J. P. Max, N. Kadasala, S. Zhao, A. Wei, *Langmuir* **2014**, *30*, 13727.

