



**HAL**  
open science

# Élaboration et étude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes

Aline Ouzounian

► **To cite this version:**

Aline Ouzounian. Élaboration et étude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes. Chemical Sciences. Ecole Polytechnique X, 2009. English. NNT : . pastel-00005636

**HAL Id: pastel-00005636**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00005636>**

Submitted on 1 Apr 2010

**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.



# THESE

présentée par

**ALINE OUZOUNIAN**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

spécialité Physique

---

## **Elaboration et étude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes**

---

### **Membres du jury :**

Edmond Amouyal	Directeur de Recherche Emérite (Palaiseau)	Directeur de thèse
Mireille Blanchard-Desce	Directeur de Recherche (Rennes)	Rapporteur
Pascal Plaza	Directeur de Recherche (ENS Paris)	Rapporteur
Thomas Gustavsson	Directeur de Recherche (CEA Saclay)	Examineur
Nicolas Mézailles	Directeur de Recherche (Palaiseau)	Examineur
Guillaume Petite	Ingénieur de recherche CEA (Palaiseau)	Examineur

Thèse soutenue le 15 décembre 2009 à l'École Polytechnique, Palaiseau.



*A toute ma famille,*



## Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) de l'École Polytechnique à Palaiseau et dans son antenne au CEA-Saclay (Institut Rayonnement Matière de Saclay, IRAMIS).

Je souhaite remercier Guillaume Petite, Directeur du Laboratoire des Solides Irradiés de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que Martine Soyer qui a pris sa relève en janvier 2009.

Je remercie vivement Edmond Amouyal d'avoir accepté de diriger ma thèse ainsi que de son aide précieuse tout au long de ma thèse.

Je voudrais remercier tous ceux qui de près ou de loin ont participé à ce travail.

Un grand merci à Stéphane Guizard pour sa gentillesse, il a toujours su être présent et disponible. Je voudrais également remercier Thomas Gustavsson pour son aide au CEA sur les techniques de dynamique ultra-rapide. Leurs conseils et leurs collaborations m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien cette thèse.

Je remercie également tous les membres de l'équipe « Source » sur le serveur laser PLFA au CEA. Ils font un travail sérieux et remarquable, merci : Michel Perdrix, Delphine Jourdain, Fabien Lepetit, David Garzella, Jean-François Hergott et Olivier Gobert.

Je remercie Pascal Le Floch, Directeur du Laboratoire Hétéroéléments et Coordination (DCPH), grâce à qui la collaboration avec son laboratoire a été possible en ce qui concerne la synthèse des échantillons étudiés durant ma thèse. Dans ce cadre je suis heureuse d'avoir pu collaborer avec Nicolas Mézailles (Directeur de Recherche CNRS au DCPH), Guilhem Mora (Doctorant) et Aurélie Escalle (Doctorant) qui a pris la suite de Guilhem après la fin de sa thèse. Je tiens à les remercier pour leur gentillesse et leur disponibilité. Leur efficacité, leur motivation et leur persévérance, bien que mises à rude épreuve, ont fini par porter leurs fruits.

Un grand merci à François Ozanam, Directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC), pour m'avoir permis d'utiliser les moyens techniques de son laboratoire afin d'analyser mes échantillons.

Je tiens également à remercier le regretté Gérard Jaskierowicz pour l'aide qu'il m'a apporté en microscopie électronique au début de ma thèse, ainsi que Yaasiin Ramjauny. Yaasiin, je te remercie pour avoir pris sa relève, ta disponibilité, ta gentillesse et tes compétences de microscopistes m'ont été d'une grande aide.

Je tiens particulièrement à remercier tous mes collègues et amis du LSI et plus particulièrement : Pierre, Vincent, Jérôme, Antoine, Thomas, Cécile, Christine, Bruno, Nadège, Patrice, Thierry et Bernard. J'ai passé de très bons moments avec vous tous que ce soit au déjeuner, au café ou durant les barbecues.

Je dédie ce manuscrit à Krikor et Naïri, mes parents, à Varoujean, mon frère, à Amine mon mari, ainsi qu'à chacun des membres de ma famille pour leurs encouragements et leur soutien constant pendant ces trois années.

*Le 13 décembre 2009, Aline Ouzounian*



## Table des Matières

<b>Remerciements.....</b>	<b>5</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>11</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Généralités .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Spécificité des nanomatériaux.....</b>	<b>18</b>
<b>1.3. Les phospholes .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4. Contexte et but de l'étude .....</b>	<b>19</b>
<b>2. Propriétés optiques des nanoparticules métalliques .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. Introduction : du massif au nano.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2. L'or à l'état massif .....</b>	<b>26</b>
2.2.1. Propriétés électroniques de l'or massif .....	26
2.2.2. Propriétés optiques de l'or massif .....	27
<b>2.3. Les Nanoparticules d'or : propriétés et définitions .....</b>	<b>30</b>
2.3.1. Qu'est ce qu'un système colloïdal de nanoparticules métalliques ?.....	32
2.3.2. La bande plasmon .....	34
2.3.2.1. Géométrie des nanoparticules et bande plasmon : effet de forme.....	34
2.3.2.2. Bande plasmon et taille des NP : Effet de taille.....	36
<b>3. Techniques expérimentales .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1. Imagerie et analyse EDX .....</b>	<b>47</b>
3.1.1. Imagerie TEM .....	47
3.1.2. Analyse par spectroscopie de rayon X Dispersive en Energie (EDX).....	48
<b>3.2. Spectroscopie classique .....</b>	<b>48</b>
3.2.1. Principe général.....	48
3.2.2. Spectrophotométrie dans le domaine UV-Visible.....	49
3.2.2.1. Définition.....	49
3.2.2.2. Appareillage .....	50
3.2.3. Spectrofluorimétrie dans le domaine UV-Visible.....	50
3.2.3.1. Appareillage. ....	50
3.2.3.2. Principe expérimental de mesure :.....	51
3.2.3.3. Détermination du rendement quantique d'émission.....	52

---

3.2.3.3. Effet de filtre interne : .....	53
<b>3.3. Spectroscopie dynamique résolue en temps.....</b>	<b>54</b>
3.3.1. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-Visible.....	54
3.3.1.1. Principe général .....	54
3.3.1.2. Source laser et génération d'harmoniques. ....	55
3.3.1.3. Montage expérimental .....	57
3.3.1.4. Détermination du zéro temporel.....	60
3.3.1.5. Acquisition et traitement des données. ....	61
3.3.2. Spectroscopie par comptage de photon.....	63
<b>4. Elaboration et purification des nanoparticules d'or.....</b>	<b>67</b>
<b>4.1. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'or en phase liquide.....</b>	<b>67</b>
4.1.1. Méthode de Turkevich .....	67
4.1.2. La méthode de Brust .....	68
4.1.3. Ablation laser en phase aqueuse .....	68
4.1.4. Méthode radiolytique .....	69
<b>4.2. Fonctionnalisation des nanoparticules d'or.....</b>	<b>70</b>
4.2.1. Fonctionnalisation par l'intermédiaire d'une chaîne.....	70
4.2.2. Fonctionnalisation directe du chromophore à la surface du métal.....	71
<b>4.3. Synthèse des nanoparticules fonctionnalisées Au_TPP et Au_XTPDP. ....</b>	<b>73</b>
4.3.1. Synthèse et fonctionnalisation.....	73
4.3.2. Purification : élimination du ligand libre en solution.....	74
4.3.3. Caractérisation des nanoparticules par imagerie TEM et analyse EDX .....	75
<b>5. Etudes Stationnaires.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1. Caractérisation stationnaire des ligands TPP et XTPDP.....</b>	<b>79</b>
5.1.1. Absorption UV-Visible des ligands TPP et XTPDP.....	80
5.1.2. Spectroscopie d'émission des ligands TPP et XTPDP .....	81
<b>5.2. Caractérisation et stabilisation des NP d'or fonctionnalisées.....</b>	<b>84</b>
5.2.1. Nanoparticules d'or fonctionnalisées par TPP : Au_TPP.....	84
5.2.2. Nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP : Au_XTPDP.....	86
5.2.3. Purification des NP d'or fonctionnalisées : Au_XTPDP .....	88
5.2.3.1. Suivi de la purification des NP par spectrophotométrie.....	88
5.2.3.2. Luminescence.....	91
5.2.4. Rendements quantiques d'émission des ligands et des nanoparticules .....	92

---

<b>6. Etude dynamique</b> .....	<b>97</b>
<b>6.1. Introduction</b> .....	<b>97</b>
<b>6.2. Spectroscopie d'émission résolue en temps des nanoparticules pures</b> .....	<b>99</b>
<b>6.3. Etude dynamique par spectroscopie d'absorption femtoseconde des ligands dans le dichlorométhane</b> .....	<b>101</b>
6.3.1. Le 1,2,5-triphénylphosphole : TPP .....	101
6.3.1.1. Rappels.....	101
6.3.1.2. Etude dynamique pour une excitation à 400 nm .....	101
6.3.1.3. Etude dynamique pour une excitation à 266 nm .....	105
6.3.2. Le 9,9'-diméthylxanthène DMX.....	108
6.3.3. Le 9,9'-diméthyl-4,14-di(16,19-diphénylphosphol)xanthène : XTPDP .....	111
6.3.3.1. Rappels.....	111
6.3.3.2. Etude dynamique pour une excitation à 400 nm .....	112
6.3.3.3. Etude dynamique pour une excitation à 266 nm .....	114
<b>6.4. Etude dynamique par spectroscopie femtoseconde des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP dans le dichlorométhane</b> .....	<b>120</b>
6.4.1. Nanoparticules Au_XTPDP pures .....	121
6.4.1.1. Rappels.....	121
6.4.1.2. Etude dynamique pour une excitation à 266 nm .....	122
6.4.2. Nanoparticules Au_XTPDP moyennement purifiées .....	126
6.4.3. Nanoparticules Au_XTPDP non-pures.....	129
<b>6.5. Discussions et conclusions</b> .....	<b>132</b>
<b>7. Conclusion et Perspectives</b> .....	<b>139</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>145</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>153</b>
<b>ANNEXE 1 : Schéma détaillé du serveur laser PLFA</b> .....	<b>155</b>
<b>ANNEXE 2 : Programme LabView de traitement des données obtenues par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde</b> .....	<b>161</b>
<b>ANNEXE 3 : Calcul des fluences dans l'expérience de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde</b> .....	<b>167</b>
<b>ANNEXE 4 : Étude de la Dynamique de Relaxation Électronique de Nanoparticules Diélectriques (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>171</b>



## Liste des abréviations

1-AMA	: 1-aminoanthracène
Abs	: Absorbance
BP	: Bande Plasmon
CEA	: Commissariat à l'Énergie Atomique
DCM	: Dichlorométhane
DCPH	: Laboratoire de Chimie des Hétéroéléments et Coordination
DO	: Densité Optique
DMX	: 9,9'-diméthylxanthène
EDX	: Analyse par spectroscopie de rayon X Dispersive en Énergie
Em	: Emission
Ex	: Excitation
fs	: femtoseconde
IRAMIS	: Institut Rayonnement Matière Saclay
LSI	: Laboratoire des Solides Irradiés
NP	: NanoParticules
Au_TPP	: Nanoparticules d'or fonctionnalisée par le ligand TPP
Au_XTPDP	: Nanoparticules d'or fonctionnalisée par le ligand XTPDP
PLFA	: Plateforme Lasers Femtosecondes Accordables
PMC	: Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
ps	: picoseconde
TEM	: Microscope Electronique à Transmission
TPP	: 1,2,5-triphénylphosphole
UV-VIS	: Ultraviolet-Visible
XTPDP	: 9,9'-diméthyl-4,14-di(16,19-diphénylphosphol)xanthène



# **Chapitre 1:** **Introduction**



## 1. Introduction

### 1.1. Généralités

L'or a depuis toujours fasciné les hommes. Par son aspect jaune et brillant, sa rareté et sa maniabilité, il a toujours fait l'objet de convoitise. L'Histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours.

La synthèse de solutions colloïdales de métaux nobles est connue depuis l'antiquité romaine. On les utilisait par exemple pour colorer les verres et les vitraux comme ceux de Chartres. L'une des pièces les plus connues est la coupe de Lycurgus datant du IV<sup>e</sup> siècle après JC (*figure 1*). On sait aujourd'hui que le verre qui la compose contient des nanoparticules d'or et d'argent, ce qui lui confère la caractéristique particulière d'être verte quand elle est éclairée en réflexion et d'être rouge quand elle est éclairée en transmission.



**figure 1:** Coupe de Lycurgus. A gauche éclairée en réflexion et à droite en transmission.

C'est en 1857, que Michael Faraday synthétise la première solution de nanoparticules d'or pur. Il explique alors de manière empirique comment les nanoparticules métalliques modifient la couleur des vitraux (1).

Il faut attendre 1908 pour que G. Mie (2) et P. Lilienfeld (3) élabore une théorie qui explique la couleur des vitraux en fonction de la taille des nanoparticules.

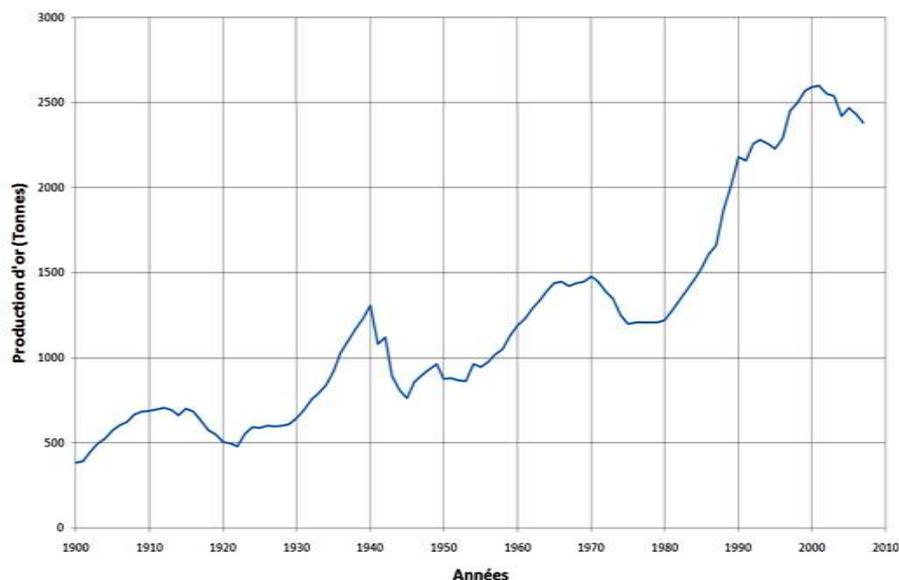
Aujourd'hui les nanoparticules d'or sont toujours utilisées pour colorer certains verres. La fameuse couleur rubis de la collection Véga de Baccarat a été obtenue grâce à l'incorporation de nanoparticules d'or dans le verre (*figure 2*).



**figure 2:** Verres de couleur dite « Rubis » de la collection Véga chez Baccarat, couleur obtenue par incorporation de nanoparticules d'or dans la matrice vitreuse.

L'or a joué un rôle important dans les civilisations anciennes. Symbole de puissance et de richesse, il était utilisé dans la joaillerie, l'ornementation d'édifice et d'armure ainsi que la création d'objet de culte. La connotation religieuse de l'or s'exprime chez les Incas par la représentation du dieu soleil ou encore chez les Egyptiens par sa fréquente utilisation pour représenter le dieu Amon. Ces derniers furent les premiers à faire de l'extraction d'or une industrie. Les plus anciennes mines d'or retrouvées appartenant à la civilisation égyptienne remontent à 2000 ans avant Jésus Christ.

Aujourd'hui la production d'or est supérieure à 2000 tonnes par an (*figure 3*) dont 75% est consacrée à la joaillerie. Cet engouement de l'homme à extraire ce métal précieux a atteint son apogée quand des milliers de chercheurs d'or sont partis à la conquête de l'ouest américain dans la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle avec ce qu'on a appelé la ruée vers l'or.

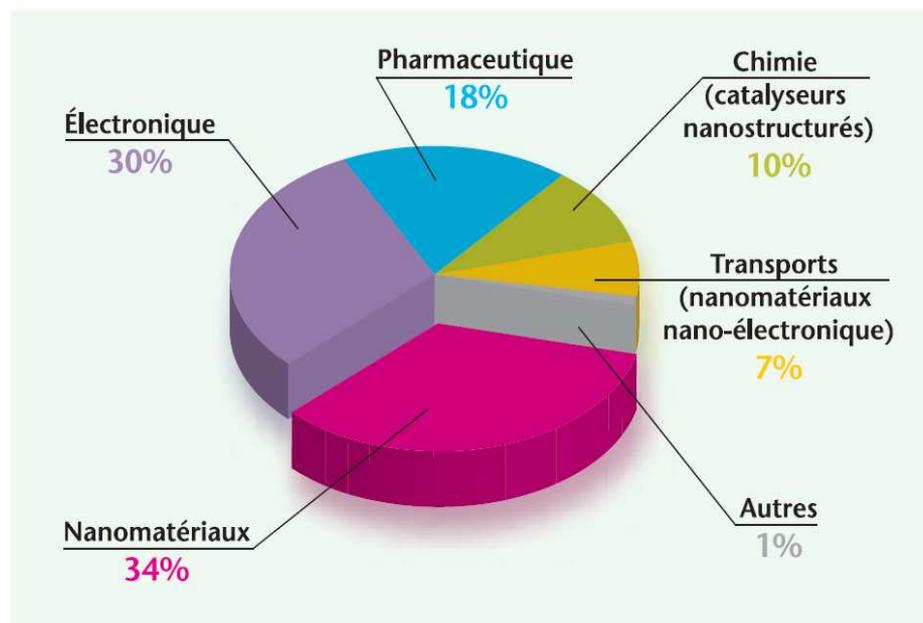


**figure 3:** Production d'or/an dans le monde de 1900 à nos jours (4).

De la même manière et toute proportion gardée, on peut dire que depuis le début des années 90 on assiste à une véritable « ruée vers les nanoparticules d'or ». Les pelles et les pioches ont été remplacées par des microscopes électroniques et les mines par des laboratoires scientifiques.

Le nombre de publications concernant les études sur les nanoparticules d'or connaît une montée exponentielle (*figure 7*). Les domaines d'applications sont très divers et variés. Ils concernent aussi bien la santé, l'environnement, l'électronique que la décoration. Dans chacun de ces domaines respectifs, on peut citer l'utilisation de nanoparticules d'or par exemple dans la recherche contre le cancer (R.F. Service, (5)) (J.F. Hainfeld et al., (6)), dans les pots catalytiques (C.T. Campbell, (7)), dans la connectique via des nanotubes (nano-miniaturisation) (D.S. Hopkins et al., (8)) (D.K. Ferry, (9)), ou encore dans les peintures avec des effets visuels très tendance. On trouve même sur le marché des crèmes énergisantes aux nanoparticules d'or qui auraient des effets «anti-âge» (10) (11) !

Le marché des nanotechnologies en général est devenu très important depuis le début des années 90. C'est à cette époque qu'on a découvert le potentiel de toutes les applications transversales possibles entre les différents secteurs. En 2010, l'impact économique des nanotechnologies devrait se répartir sur trois grands secteurs: les nanomatériaux, l'électronique et la pharmaceutique (*figure 4*).



**figure 4:** Répartition en pourcent de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010, (INERIS, (12)).

La *figure 4* montre que les nanoparticules d'or interviennent principalement dans les secteurs de la chimie catalytique ainsi que dans le secteur des nanomatériaux. Ces deux secteurs regroupent à eux seuls 44% du marché. On comprend alors l'engouement de la communauté scientifique pour la recherche sur les nanoparticules d'or. La demande industrielle est forte et génère beaucoup de projets et d'investissements dans ce domaine.

## 1.2. Spécificité des nanomatériaux

Quelles sont les raisons de cet attrait croissant pour les nanoparticules ? Quelles spécificités nouvelles les rendent intéressantes ?

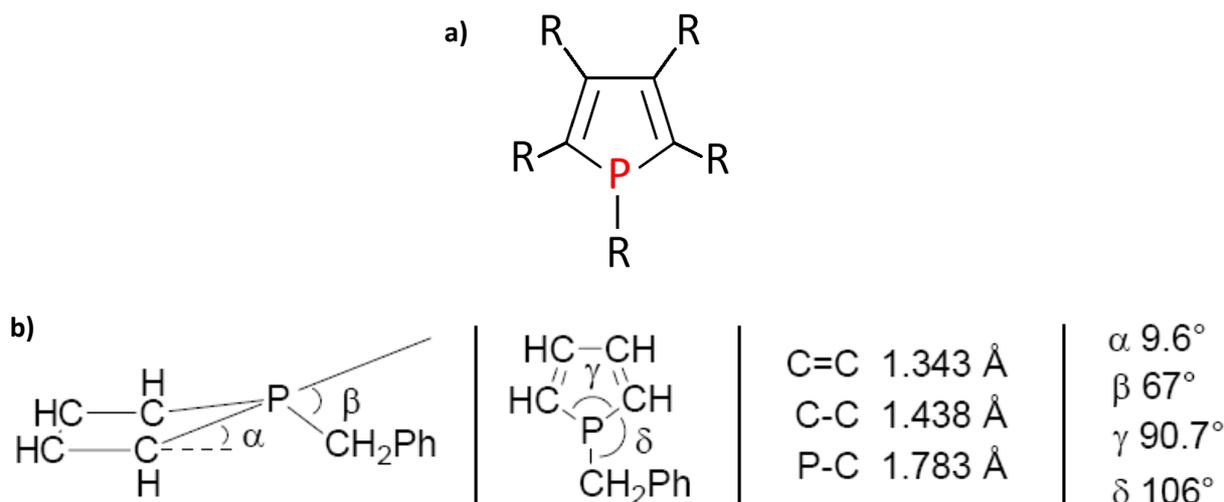
Il est évident que la réactivité d'un matériau dépend de la zone de contact qu'elle offre. Sa réactivité est donc une fonction croissante de sa surface. En effet, en réduisant la taille des matériaux on augmente considérablement la surface susceptible de réagir avec le milieu environnant. A titre de comparaison, un lingot d'or d'1 kg possède une surface d'environ 289 cm<sup>2</sup> alors qu'un ensemble d'1 kg de nanoparticules d'or sphériques de 6 nm de diamètre possèdent de manière cumulée 5,14·10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup> de surface réactive. Il y a augmentation d'un facteur d'environ 2·10<sup>6</sup> de cette surface. On comprend alors pourquoi la réactivité d'un même matériau pour une même quantité peut complètement changer quand on passe de sa forme massive à sa forme nanométrique. L'augmentation de la réactivité des matériaux à l'échelle nanométrique est une de leur propriété remarquable à l'origine de leurs applications. Mais cette propriété peut aussi être un facteur de risque.

Un autre facteur de danger vient de la taille des nanoparticules. Un nanomètre représente un milliardième de mètre ; ce qui pose la question de la possible pénétration de cette matière nanométrique dans l'organisme. La peau et surtout les alvéoles pulmonaires sont des défenses naturelles qui peuvent être franchies par ce type de matériau. Dans le cas des poumons, la pénétration va dépendre de la taille des nanomatériaux. Plus ils seront fins et plus ils pourront pénétrer profondément. La possibilité de franchir ces barrières leurs permettent de circuler dans le sang et donc de s'accumuler dans certaines zones pouvant provoquer des pathologies. Les mécanismes d'élimination des impuretés dans le poumon ne fonctionnent plus à ces échelles. Mais il n'y a pas seulement la taille qui joue un rôle, la quantité et les formes pour un même matériau sont des facteurs qui doivent avoir une influence sur le niveau de toxicité d'un matériau.

Par ailleurs, les nanoparticules de métaux nobles étudiées dans ce travail présentent, en plus des propriétés de réactivité, des propriétés optiques très remarquables ce qui explique tout l'intérêt qu'on leur porte. En effet, à cette échelle l'interaction de la lumière avec les nanomatériaux de métal noble implique l'apparition d'oscillations collectives (résonances) des électrons de la bande de conduction des atomes en surface (chapitre 2). Ces oscillations sont à l'origine d'effets thermiques locaux et d'effets optiques. Ces derniers dépendent de la taille et de la forme des nanomatériaux. Ces caractéristiques sont à l'origine des différents modes de résonance des électrons de surface. Ces modes de résonance vont alors moduler l'absorption de la lumière incidente et donc permettre de contrôler les variations des couleurs des solutions. Il est à noter que l'absorption de ces nanomatériaux se fait dans le visible et plus particulièrement entre 500 et 600 nm pour l'or. D'autre part, les capacités d'absorption élevées de ces matériaux nanométriques vont engendrer des champs électroniques locaux intenses à l'origine d'une élévation de la température électronique qui explique les effets thermiques. Il existe de nombreuses recherches en biologie pour utiliser cet effet pour la destruction localisée de cellules cancéreuses.

### 1.3. Les phospholes

Le cycle phosphole (*figure 5 a*) est l'analogue phosphoré du pyrrole, du furane ou encore du thiophène. Les phospholes ont été synthétisés pour la première fois en 1959 par deux équipes indépendantes : celle de (E.H. Braye, (13)) et celle de (F.C. Leavitt, (14)), et intensivement développés par (F. Mathey et al., (15)(16)(17)) au DCPH. Ce sont donc des hétérocycles pentadiène constitués de cinq atomes : 4 atomes de carbone et 1 atome de phosphore. Le phosphore y a une structure pyramidale. La structure géométrique du phosphole basée sur le 1-benzylphosphole est donnée sur la *figure 5 b*).



**figure 5 :** a) Cycle phosphole b) Structure géométrique du 1-benzylphosphole (18).

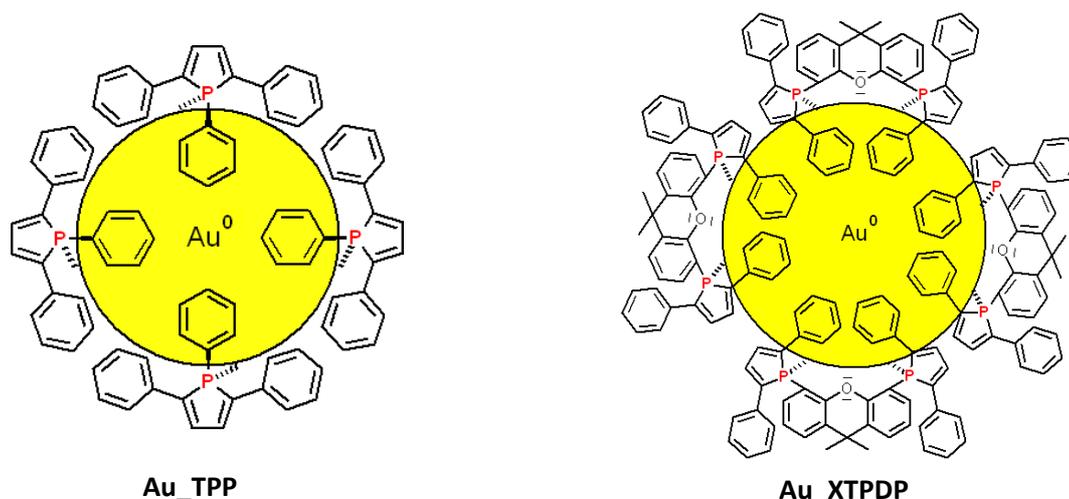
### 1.4. Contexte et but de l'étude

L'étude réalisée dans cette thèse concerne le domaine des nanomatériaux. Elle entre dans le cadre du projet « Photosciences à l'interface Physique/Chimie » qui a pour objectif de susciter et développer des collaborations entre les Départements de Physique et de Chimie de l'Ecole Polytechnique. Ce projet met en interaction le laboratoire de chimie « Hétéroéléments et Coordination » DCPH (CNRS/ UMR 7653) avec le Laboratoire des Solides Irradiés (CEA-CNRS / UMR 7642) et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (CNRS / UMR 7643). Le projet porte en particulier sur les nanoparticules métalliques fonctionnalisées.

Nous avons étudié les nanoparticules métalliques (NP) car elles peuvent servir d'éléments ou briques élémentaires dans l'élaboration de matériaux nanostructurés aux propriétés ajustables. Les nanoparticules de métaux nobles – l'or en particulier – peuvent conduire à de nombreuses applications en électronique, en optique non linéaire, en catalyse ou dans les sciences de la vie en raison de leur faible toxicité. Synthétisées à partir de la réduction d'un sel d'or, les nanoparticules d'or sont stabilisées par des molécules (ou ligands) possédant le plus fréquemment une fonction thiol ou citrate.

Le but de notre travail a été de synthétiser, de caractériser et d'étudier la photophysique de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des molécules fluorescentes présentant pour la première fois la fonction phosphole (*figure 6*). Il s'agit du ligand 1,2,5-triphenylphosphole TPP et du ligand xanthénique associé XTPDP (9,9'-diméthyl-4,14-di(16,19-diphénylphosphol)xanthène) possédant deux fonctions phosphole.

Nous avons choisi d'examiner ces ligands afin d'avoir la possibilité d'une part de modifier la surface des nanoparticules et d'autre part de les rendre activables par la lumière. Dans cette perspective, on pourrait envisager d'utiliser ces nanoparticules d'or originales comme sondes luminescentes et de les intégrer dans des architectures moléculaires plus sophistiquées.



**figure 6** : Représentation schématique des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le ligand TPP à gauche et le ligand XTPDP à droite.

Ainsi, après la présentation des propriétés optiques des nanoparticules métalliques (chapitre 2) et la description des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail (chapitre 3), nous exposerons la méthode de synthèse des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes qui a été élaborée en collaboration avec le DCPH à l'Ecole Polytechnique (chapitre 4). La purification de telles nanoparticules fut un enjeu important au cours de ce travail. En effet, comme nous l'avons montré dans ce travail, le rendement de fluorescence est extrêmement élevé et même une faible proportion de ligands peut perturber des propriétés photophysiques des nanoparticules.

Nous avons examiné ces composés nanostructurés suivant deux axes majeurs : la spectroscopie et les aspects dynamiques.

Dans un premier temps, cela a nécessité des mesures par des techniques stationnaires (chapitre 5) telles que la spectrophotométrie pour connaître l'absorbance des solutions, la spectrofluorimétrie pour identifier leurs émissions et enfin la microscopie électronique à transmission pour caractériser leurs tailles. Les mesures d'absorbance des solutions nous ont permis de caractériser les nanoparticules par la présence dans les spectres d'absorption électronique d'une bande spécifique aux nanoparticules d'or. Cette

bande due à la résonance plasmon de surface appelée bande plasmon est située entre 400 et 600 nm pour les nanoparticules d'or.

Les spectres d'émission et d'excitation de luminescence obtenus par spectrofluorimétrie nous permettent de connaître:

- la pureté « photophysique » des échantillons, en particulier la présence ou l'absence de ligands libres fluorescents en solution
- le domaine spectral d'émission
- l'intensité de leurs émissions
- les rendements quantiques d'émission

Dans un deuxième temps, une fois les ligands et les nanoparticules parfaitement purifiés et caractérisés, nous avons pu examiner la dynamique électronique de ces composés par des techniques ultra-rapides telles que la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et la spectroscopie d'émission résolue en temps à l'échelle picoseconde (chapitre 6). Nous avons effectué ces expériences à l'institut IRAMIS du CEA-Saclay. Elles nous ont permis de comprendre de manière plus approfondie les interactions qui entrent en jeu au sein de la nanoparticule entre le ligand et le métal.



# **Chapitre 2:** **Propriétés optiques des** **nanoparticules métalliques**

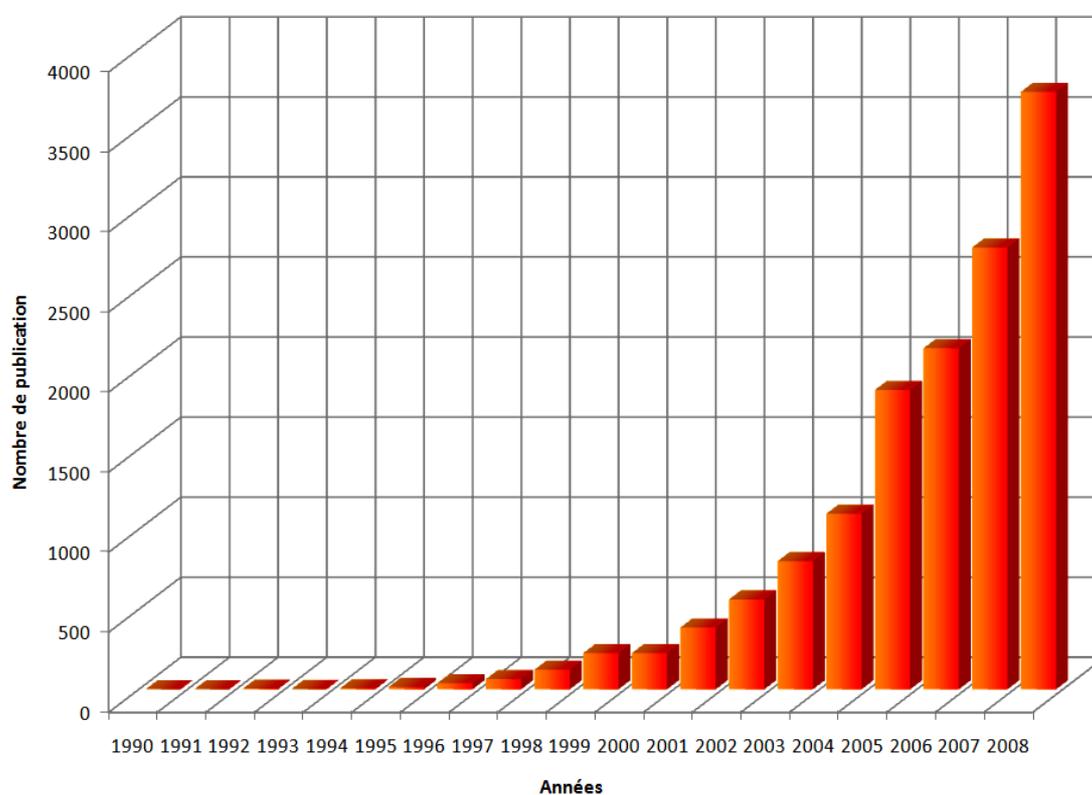


## 2. Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

### 2.1. Introduction : du massif au nano...

Les matériaux à l'état massif ont été fréquemment étudiés par les communautés scientifiques depuis de nombreuses années. Les phénomènes du point de vue de la physique du solide dans ces matériaux sont de nos jours bien connus (N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, (19)) (C. Kittel, (20)).

On appelle nanoparticule tout objet dont les dimensions dans les trois directions de l'espace sont inférieures à quelques dizaines de nanomètres. Ces matériaux aux dimensions très petites suscitent un très large intérêt depuis qu'on leur a découvert des propriétés très différentes de leur état massif. De nombreux phénomènes différents de leur état massif ont été observés. Leur compréhension est en cours d'étude. On constate une progression constante du nombre de publications dans ce domaine (*figure 7*).



**figure 7:** Nombre de publications comportant le mot-clé « Gold et Nanoparticles » relevées sur le site de ISI Web of Knowledge (Topic) en 2009.

Le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui à notre échelle. Lorsqu'on passe de l'étude macroscopique d'un matériau à son étude microscopique (quelques microns), parallèlement à l'inversion d'échelle on observe une inversion des phénomènes dominants. Comme, par exemple, les phénomènes de surface négligeables à l'échelle macroscopique qui deviennent prépondérants à l'échelle du micromètre. A l'échelle nanométrique, une autre limite est atteinte. A cette échelle apparaissent des phénomènes de confinement électronique couplés aux effets de surface qui ont pour effet de modifier radicalement les propriétés optiques et photophysiques de la matière (21- 30).

## 2.2. L'or à l'état massif

### 2.2.1. Propriétés électroniques de l'or massif

Depuis l'antiquité, l'or est le deuxième métal connu par l'homme après le cuivre. Il est classifié dans la catégorie des métaux nobles qui comprend : l'or, l'argent et le platine. Ces métaux sont résistants à la corrosion ainsi qu'à l'oxydation.

La masse atomique de l'or est de  $196,9655 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa masse volumique de  $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ . C'est un élément de la période 6 et appartient au groupe 11 du tableau périodique des éléments. Plus généralement, les éléments de ce groupe (l'argent et le cuivre en particulier) font partie des métaux de transition. Le numéro atomique de l'or est 79 ce qui signifie qu'il possède 79 protons dans son noyau. L'or possède donc 79 électrons répartis autour du noyau suivant la configuration électronique suivante :  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  (tableau 1). Ceci signifie que l'orbitale 5d de l'or est complètement remplie et qu'il possède un unique électron sur son orbital 6s.

<b>Symbole</b>	Au
<b>Couleur</b>	jaune métallique
<b>Numéro</b>	79
<b>Série Chimique</b>	métaux de transition
<b>Configuration électronique</b>	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
<b>Masse volumique</b>	$19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20^\circ\text{C}$
<b>masse atomique</b>	$196,96655 \text{ g.mol}^{-1}$
<b>Structure cristalline</b>	Cubique face centrée
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,144 nm
<b>Etat d'oxydation</b>	III et I

**tableau 1** : Propriétés de l'or massif.

Dans le métal massif, ce sont les électrons présents sur cette orbitale 6s qui vont constituer un gaz d'électron délocalisé dans le réseau cristallin. Ce réseau est cubique à faces centrées (c) dans le cas de l'or. La bande de conduction du métal est occupée par les électrons appartenant à ce gaz d'électron délocalisé.

Le *tableau 2*, ci-après, rappelle quelques valeurs concernant les électrons de conduction de l'or (N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, (19)) (C. Kittel, (20)). Notamment, la densité électronique dans la bande de conduction  $n_c$ , la masse effective de ces électrons  $m_{\text{eff}}$ , la vitesse de Fermi  $v_F$  et l'énergie de Fermi  $E_F$  qui correspond à l'énergie du plus haut niveau que les électrons de conduction puissent occuper à température nulle.

Elément	$n_c \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$m_{\text{eff}}/m_e$	$E_F \text{ (eV)}$	$v_F \text{ (nm/fs)}$
Au	$5,90.10^{28}$	0,99	5,53	1,40

**tableau 2** : Propriétés des électrons de conduction de l'or.

2.2.2. Propriétés optiques de l'or massif

La réponse optique d'un métal est quantifiée par sa constante diélectrique  $\epsilon$ . Cette dernière est fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique avec laquelle elle est en interaction. En effet, l'interaction d'une onde électromagnétique, de pulsation  $\omega$ , avec un métal va induire une polarisation du milieu. Cette polarisation va alors engendrer une modification de l'indice optique complexe  $\tilde{n}(\omega)$ :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \kappa(\omega)$$

où  $n(\omega)$  est l'indice optique réel et  $\kappa(\omega)$  l'indice optique imaginaire.

L'indice optique complexe  $\tilde{n}(\omega)$  est directement relié à la constante diélectrique par la relation :

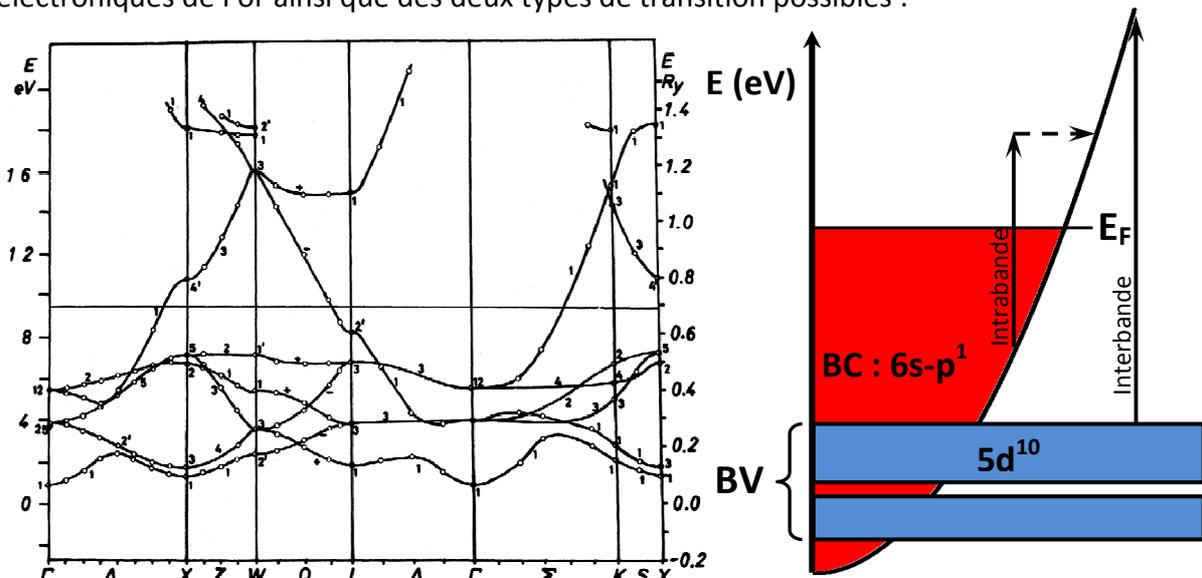
$$\tilde{n}^2(\omega) = \epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$$

D'où :  $\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega) = 2 n(\omega) \kappa(\omega)$ .

Lors de cette interaction entre les photons incidents, d'énergie  $\hbar\omega$ , avec les électrons de l'or, on distingue deux types de transition électronique possibles:

- Les transitions intrabandes : elles correspondent aux transitions des électrons se trouvant dans la bande de conduction vers un niveau électronique supérieur dans cette même bande.
- Les transitions interbandes : elles correspondent aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour que cette transition soit possible dans le cas de l'or, il faut que le photon incident ait une énergie seuil de 2,4 eV. Ce seuil représente la différence d'énergie qui existe entre le plus haut niveau électronique de la bande de valence et le plus haut niveau de la bande de conduction.

On peut voir ci-après (partie droite de la *figure 8*) un schéma simplifié des bandes électroniques de l'or ainsi que des deux types de transition possibles :



**figure 8:** Schéma non relativiste des bandes électroniques de l'or massif (N.E. Christensen et al., (31)) (à gauche) et schéma simplifié des bandes électroniques de l'or massif et transitions électroniques intrabande et interbande (à droite).

Pour une pulsation de champ  $\omega$  donnée, la constante diélectrique d'un métal peut alors s'écrire comme la somme de deux constantes diélectriques. Chacune de ces constantes étant reliées aux deux types de transition que l'on a précédemment décrites. On appellera  $\epsilon^{intra}$  celle représentant les transitions intra-bandes et  $\epsilon^{inter}$  celle reliée aux transitions inter-bandes. On peut donc écrire la relation suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{intra}(\omega) + \epsilon^{inter}(\omega) \quad [1]$$

- Contribution intrabande :  $\epsilon_1^{intra}(\omega)$

Le modèle de Drude élaboré en 1900 permet de décrire le comportement des électrons de conduction et donc de déterminer la constante diélectrique intrabande  $\epsilon^{intra}$ . Les électrons sont considérés comme libres de masse effective  $m_{eff}$  avec un taux de collision noté  $\gamma = 1/\tau$ , un libre parcours moyen  $\bar{\ell} = v_f \tau$ , où  $v_f$  est la vitesse de Fermi des électrons de conduction.

L'équation du mouvement de chaque électron libre de vecteur position  $\vec{x}$  soumis à un champ  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$  s'écrit :

$$m_{eff} \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} + m_{eff} \gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} = -e \vec{E}$$

La résolution de l'équation précédente donne :

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

La polarisation du gaz d'électron correspond au produit entre la densité d'électron  $n_c$  et le moment dipolaire de chaque électron qui s'écrit  $\vec{p} = -e\vec{x}$ . D'où l'expression de la polarisation du milieu :

$$\vec{P}(\omega) = n_c \vec{p} = -n_c e \vec{x}$$

D'où :

$$\vec{P}(\omega) = -\frac{n_c e^2 \vec{E}}{m_{eff} \omega(\omega + i\gamma)}$$

La pulsation plasma du métal massif étant définie par :  $\omega_p^2 = \frac{n_c e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}$ , ( $\hbar\omega_p = 9,08 \text{ eV}$  pour l'or) et sachant que  $\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}$  où  $\chi(\omega) = 1 - \epsilon^{intra}(\omega)$  est la constante diélectrique intrabande.

On obtient donc :

$$\vec{P}(\omega) = -\frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon^{intra}(\omega) - 1) \vec{E}$$

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

$$\boxed{\varepsilon^{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}} \quad [2]$$

On peut décomposer  $\varepsilon^{intra}$  suivant l'égalité ci-après afin d'obtenir sa composante réelle  $\varepsilon_1^{intra}$  et sa composante imaginaire  $\varepsilon_2^{intra}$  :

$$\varepsilon^{intra}(\omega) = \varepsilon_1^{intra}(\omega) + i\varepsilon_2^{intra}(\omega)$$

On en déduit l'expression de la composante réelle et la composante imaginaires de  $\varepsilon^{intra}$  :

$$\boxed{\varepsilon_1^{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2^{intra}(\omega) = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}} \quad [3]$$

où la pulsation plasma  $\omega_p$  est égale à la pulsation de volume  $\omega_{PV}$ .

Il faut noter que dans le domaine s'étendant du proche UV au proche IR :  $\omega \gg \gamma$  d'où :

$$\boxed{\varepsilon_1^{intra}(\omega) \approx 1 - \left(\frac{\omega_{PV}}{\omega}\right)^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2^{intra}(\omega) \approx \frac{\omega_{PV}^2}{\omega^3} \gamma} \quad [4]$$

On voit qu'à la pulsation du plasmon de volume ( $\omega = \omega_{PV}$ ) la partie réelle de la constante diélectrique est quasi-nulle :  $\varepsilon_1^{intra}(\omega_{PV}) = 0$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2^{intra}(\omega)$  a une valeur très faible.

- Contribution interbande :

La contribution interbande est nulle dans le modèle de Drude, mais pour un métal noble, des transitions interbandes sont possibles entre la bande de valence (n-1)d et la bande de conduction ns.

$$\varepsilon^{inter}(\omega) = \varepsilon_1^{inter}(\omega) + i\varepsilon_2^{inter}(\omega)$$

Dans le domaine s'étendant du proche UV au proche IR, la constante diélectrique totale du métal s'écrit donc :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Avec :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{intra}(\omega) + \varepsilon_1^{inter}(\omega) = 1 + \varepsilon_1^{inter}(\omega) - \left(\frac{\omega_{PV}}{\omega}\right)^2 \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{intra}(\omega) + \varepsilon_2^{inter}(\omega) = \frac{\omega_{PV}^2}{\omega^3} \gamma + \varepsilon_2^{inter}(\omega) \end{cases}$$

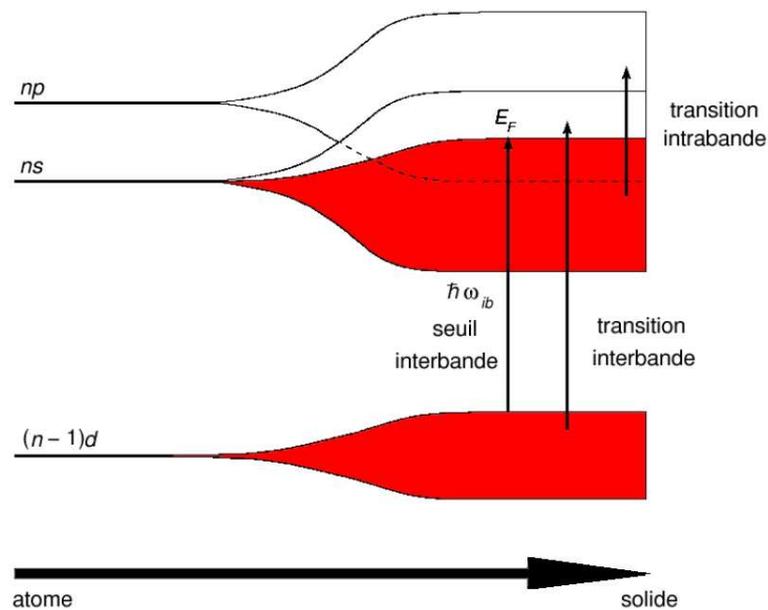
Conclusion :

Après avoir explicité les expressions caractéristiques des métaux tel que l'or, nous allons examiner dans la partie qui suit les propriétés des nanoparticules métalliques et voir ce qui les différencie de l'état massif.

### 2.3. Les Nanoparticules d'or : propriétés et définitions

Au niveau électronique, la principale différence entre un métal à l'état massif et une nanoparticule métallique, outre la taille, est le confinement électronique imposé par l'échelle nanométrique même. Ce confinement a pour conséquence une amplification de l'absorption ainsi que l'apparition d'une résonance. Cette résonance, appelée plasmon de surface, est identifiée dans le spectre d'absorption par une bande : la bande plasmon. La position spectrale et la largeur de cette bande dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement diélectrique dans lequel se trouvent les nanoparticules (K.L. Kelly et al., (32)).

De plus, le confinement a aussi une conséquence sur les niveaux électroniques. Un atome a des niveaux discrets et un métal massif des niveaux continus, c'est-à-dire des bandes, principalement la bande de valence et la bande de conduction pour un métal tel que l'or. Les niveaux électroniques d'une nanoparticule se situent quant à eux entre ceux de l'atome et ceux du métal massif. Ils sont dégénérés par rapport à ceux de l'atome mais restent discrets (*figure 9*).



**figure 9:** Schéma des structures de bande : de l'atome au solide.

A cette échelle, le nombre d'atome en surface n'est plus négligeable par rapport au nombre d'atome en volume. Pour calculer le pourcentage d'atome en surface d'une nanoparticule sphérique de rayon  $R$ , où  $R$  représente le rayon de la sphère contenant tout les atomes, il faut connaître le nombre d'atome en volume  $N_{vol}$  ainsi que le nombre d'atome en surface  $N_{surf}$ . Le rapport entre les deux nous permettra alors de calculer le pourcentage d'atome en surface.

On peut calculer  $N_{vol}$  et  $N_{surf}$  assez simplement en connaissant la masse volumique de l'or  $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sa masse atomique  $M_{Au} = 196,9655 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ainsi que le rayon de Wigner-Seitz  $r_{ws}$ . Il correspond au rayon de la sphère dont le volume est équivalent au volume occupé par un atome dans le solide. Il est de l'ordre de  $r_{ws} = 0,16 \text{ nm}$  pour l'or. Le nombre d'atome en volume et de surface, c'est-à-dire sur une couche d'épaisseur double du rayon de Wigner-Seitz, seront alors déterminés respectivement par les formules suivantes :

$$N_{vol} = \frac{4\pi R^3}{3} \rho_{Au} \frac{N_A}{M_{Au}} \quad \text{et} \quad N_{surf} = 4\pi R^2 (2r_{ws}) \cdot \rho_{Au} \frac{N_A}{M_{Au}}$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $M_{Au}$  la masse molaire de l'or.

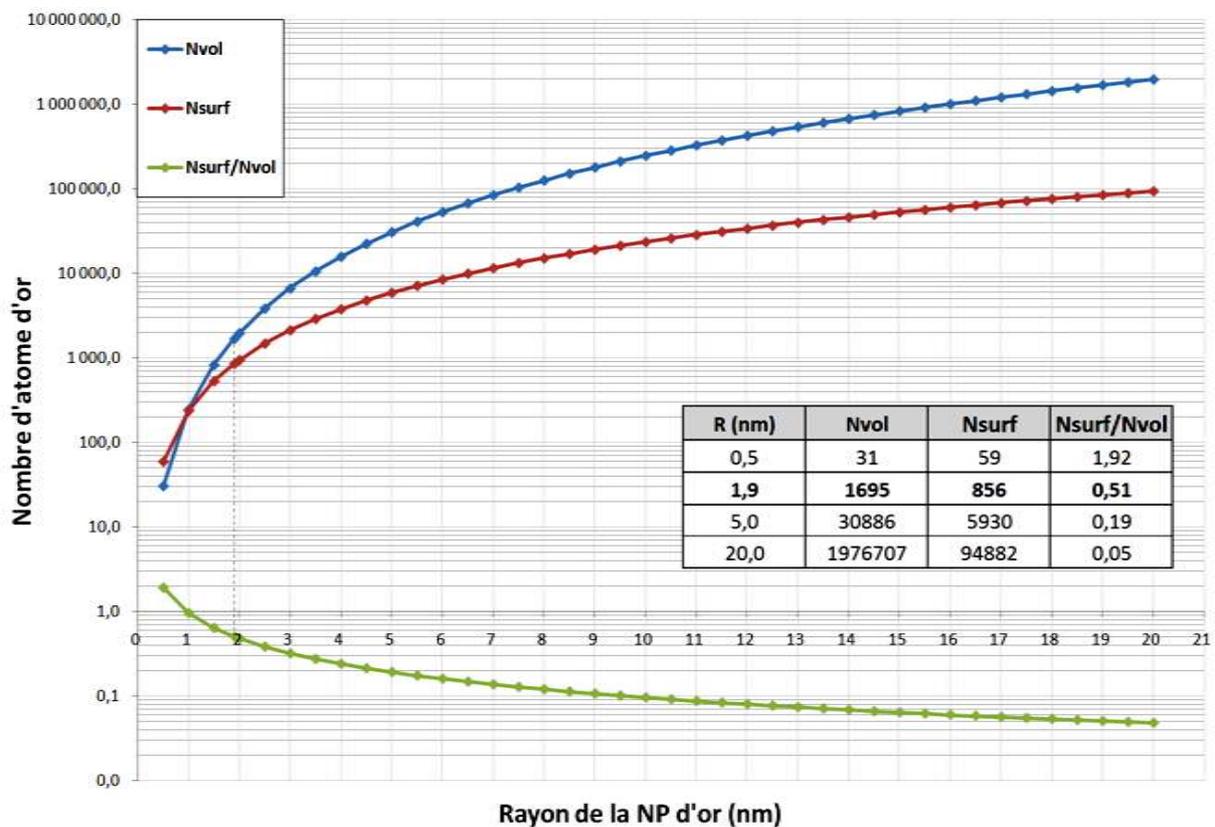
D'où la fraction surfacique d'atomes dans une nanoparticule d'or de rayon  $R$  est donné par :

$$\frac{N_{surf}}{N_{vol}} = \frac{4\pi R^2 (2r_{ws})}{\frac{4\pi R^3}{3}}$$

D'où :

$$\frac{N_{surf}}{N_{vol}} = \frac{6r_{ws}}{R}$$

[5]



**figure 10 :** Comparaison du nombre d'atomes en volume (en bleu) par rapport au nombre d'atomes en surface (en rouge). En vert, la fraction d'atomes en surface par rapport au nombre d'atomes en volume dans une nanoparticule de rayon  $R$ .

La figure 10 montre que, plus une particule sera petite plus la fraction d'atome surfacique la constituant sera importante jusqu'à même être supérieure à la fraction d'atome en volume en dessous d'un rayon de 1 nm. Plus la nanoparticule est petite, plus la surface prend de l'importance, ceci implique qu'avec la diminution de la taille les effets de surface vont s'amplifier dans la nanoparticule. Effectivement, à l'échelle nanométrique le libre parcours moyen d'un électron devient très proche du diamètre de la nanoparticule, les effets de surface deviennent donc prédominant, contrairement à l'échelle macroscopique. Dans un modèle simple, de manière phénoménologique on vient additionner au terme de

collision électronique  $\gamma_{e^-} = \frac{1}{\tau}$ , précédemment introduit pour le métal massif, un terme de collision avec les surfaces  $\gamma_{surf}$ . Ce terme fait intervenir la vitesse de Fermi  $v_F$  ainsi que le rayon de la particule  $R$ . Le taux de collision total  $\gamma_{tot}$  d'une particule s'écrit donc :

$$\gamma_{tot} = \gamma_{e^-} + \gamma_{surf} = \frac{1}{\tau} + \frac{v_F}{R}$$

Classiquement le terme de collision avec les surfaces représente le temps moyen entre les collisions des électrons avec les surfaces. D'un point de vue quantique  $\gamma_{surf}$  est multiplié par un facteur correctif  $A$ . Le taux de collision total  $\gamma_{tot}$  s'écrit alors :

$$\boxed{\gamma_{tot} = \frac{1}{\tau} + A \frac{v_F}{R}} \quad [6]$$

On peut noter que dans cette expression, le temps moyen de collision  $\tau$  des électrons peut aussi varier à cause du confinement électronique et vibrationnel (E.D. Belotskii et al., (33)).

Dans ce travail, seules des solutions colloïdales de nanoparticules d'or ont été étudiées. Le confinement induit donc des effets de surface importants. Ces nouvelles conditions aux limites sont à l'origine de l'apparition d'une résonance de plasmon de surface caractérisée par la bande plasmon BP dans le spectre d'absorption des nanoparticules d'or. Elle se situe dans la région visible du spectre entre 500 et 600 nm. Avant de définir les propriétés de la BP, nous allons rappeler ce qu'est un système colloïdale et quels sont ses différents modes de stabilisation.

### 2.3.1. Qu'est ce qu'un système colloïdal de nanoparticules métalliques ?

Un colloïde est une solution sous forme de liquide ou de gel contenant des particules submicrométriques (en moyenne de 2 à 200 nm : Kolthoff (1959)) qui y sont réparties de manière homogène. La stabilité d'une telle solution va dépendre de l'équilibre des interactions (attractives et répulsives) qui s'exercent sur les particules en solution. L'intensité de ces interactions va principalement dépendre de l'agitation thermique des particules et du pH de la solution.

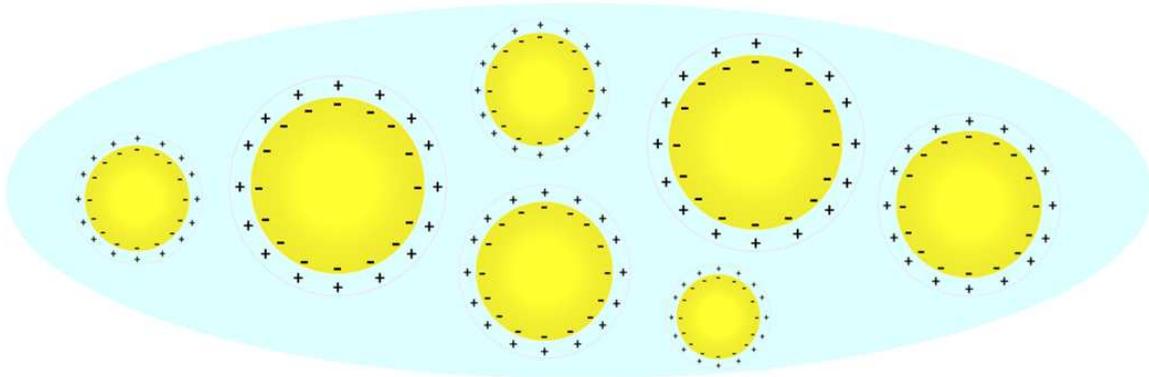
On peut placer ce type de solution entre une « suspension » ou une « émulsion » contenant par définition des entités respectivement solide ou liquide de taille supérieure à 2  $\mu\text{m}$  et une « vraie solution » constituée d'éléments de taille inférieure à 2 nm.

Les nanoparticules métalliques (dans cette étude : l'or) sont des éléments inorganiques, elles n'ont donc pas d'affinités avec les solvants organiques. Une fois en solution, elles ont tendance à se regrouper voire même s'agglomérer sous l'effet des interactions dipôle-dipôle de Van Der Waals (prédominant à cette échelle), et finissent par précipiter.

Par conséquent, pour former une solution colloïdale de nanoparticules inorganiques stables, il est important de créer artificiellement une répulsion entre les nanoparticules métalliques afin de maintenir une bonne dispersion de ces dernières. De manière générale, on peut avoir recours à plusieurs moyens pour créer cette répulsion. Il existe principalement deux modes de stabilisation :

- la stabilisation électrostatique :

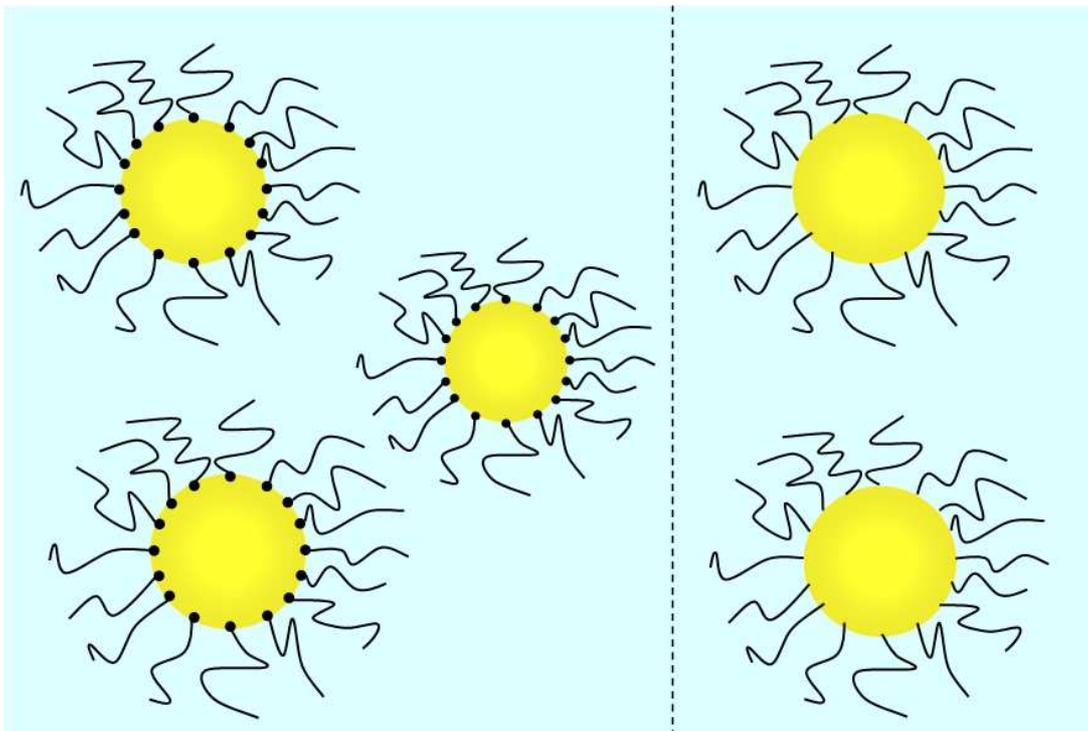
Elle consiste à créer une barrière ionique, grâce à des espèces chargées positivement : typiquement des ions, qui vont recouvrir la surface de la nanoparticule chargée négativement par les électrons de surface (*figure 11*). Ces ions vont créer un écran qui va inhiber les interactions dipolaires et donc empêcher l'agglomération des particules. Il est évident que les forces de répulsion ionique doivent être supérieures aux forces d'interaction dipolaire entre les particules elles-mêmes.



**figure 11** : Illustration d'un système colloïdale de nanoparticules métalliques stabilisées par répulsion électrostatique.

- la stabilisation stérique :

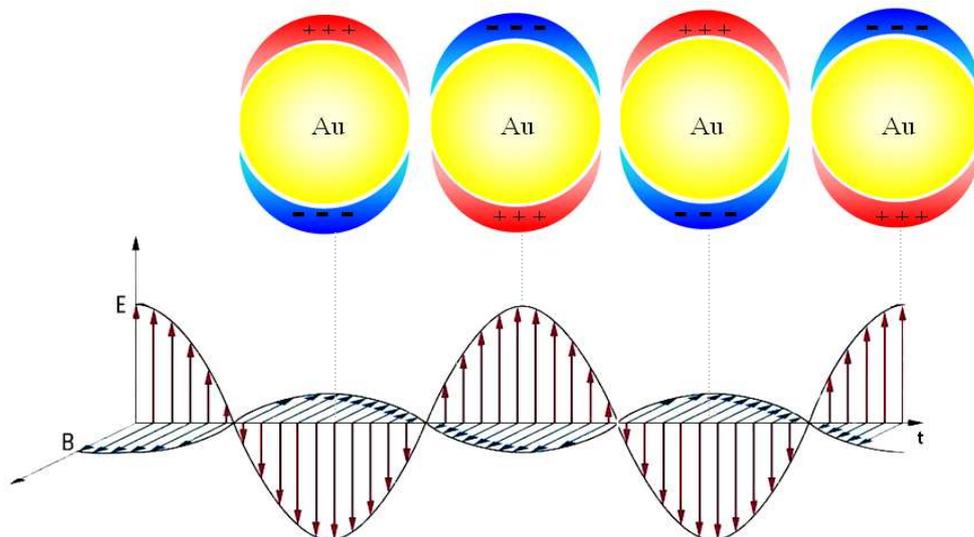
Elle consiste à tenir les particules éloignées « physiquement » les unes des autres. On procède soit par greffage, soit par adsorption, de molécule (ou ligand) à la surface des nanoparticules (*figure 12*). L'épaisseur de la couche ainsi formée autour des particules doit être supérieure à la portée des interactions de Van Der Waals pour pouvoir stabiliser la solution colloïdale.



**figure 12** : Illustration d'un système colloïdale de nanoparticules métalliques stabilisées par gêne stérique grâce à des molécules greffées en surface (à gauche), et par l'intermédiaire des molécules adsorbées en surface (à droite).

### 2.3.2. La bande plasmon

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique excite les électrons libres de la bande de conduction se trouvant à la surface de la nanoparticule. Ces électrons oscillent alors de manière cohérente avec une fréquence de résonance dépendant des conditions aux limites imposées au champ. Les oscillations électroniques créent une séparation des charges électriques à la surface de la particule (*figure 13*) ce qui est à l'origine de la création de moment(s) dipolaire(s) qui vont induire une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Dans le cas de nanoparticules métalliques constituées de métaux nobles cette augmentation du champ est détectée dans la région UV-VIS (500 nm et 600nm) du spectre par l'apparition d'une bande d'absorption, la bande plasmon (C. Dahmen, (21)) (K.L. Kelly et al., (32)) (A. Kawabata et al., (34)). Cet effet n'est visible que pour des tailles supérieures à 2 nm. En dessous de cette taille la surface de la nanoparticule est trop faible pour qu'un plasmon de surface se crée (S.L. Logunov et al., (35)).

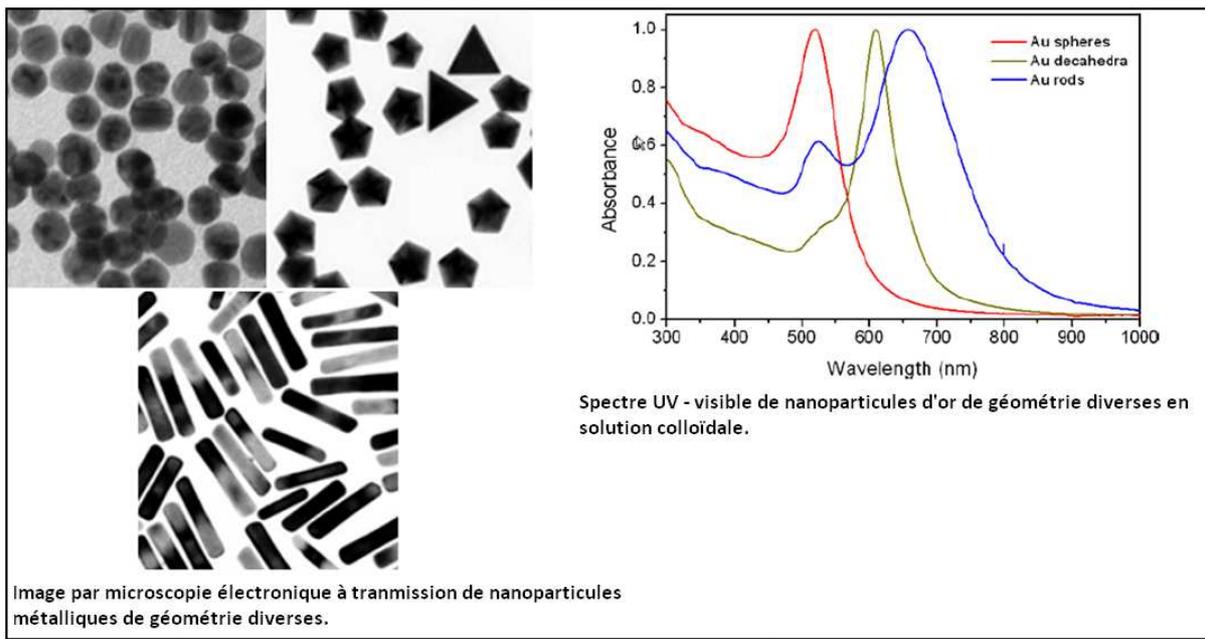
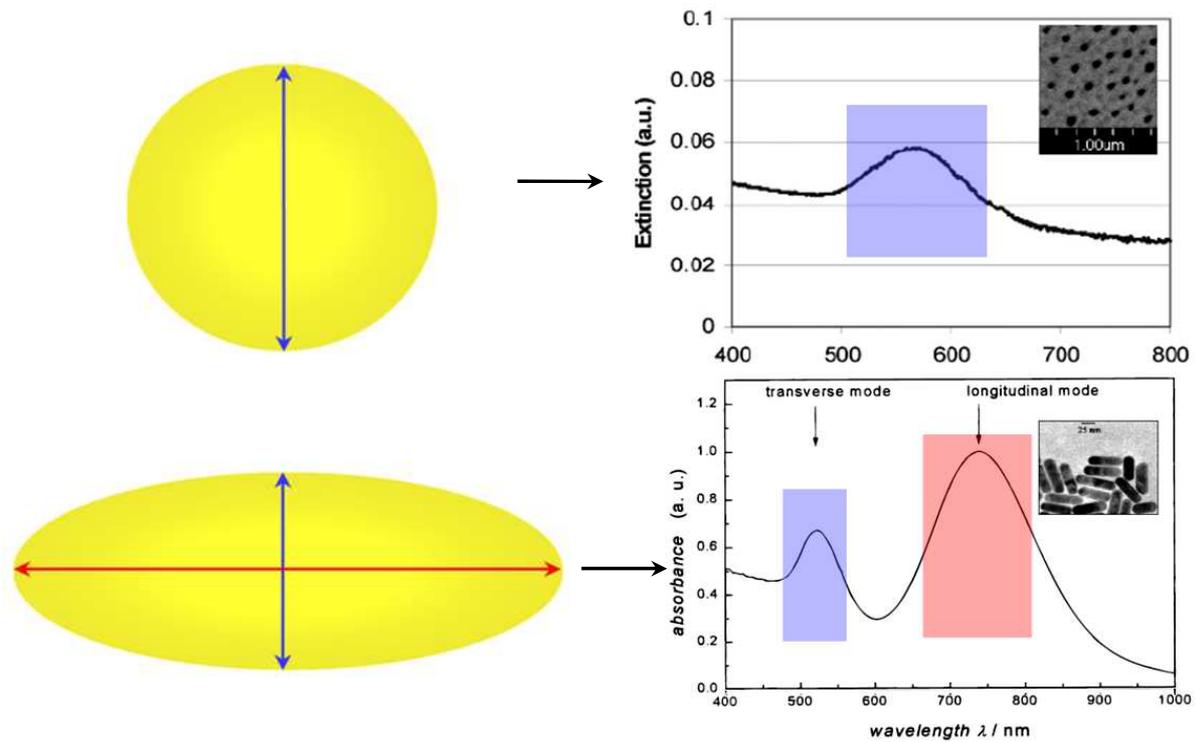


**figure 13** : Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique.

#### 2.3.2.1. Géométrie des nanoparticules et bande plasmon : effet de forme

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée.

Pour une forme ellipsoïdale, il existe deux modes de résonance des électrons dus à l'existence de deux axes de symétrie. La bande plasmon est alors composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transverse et du mode longitudinal (*figure 14*).

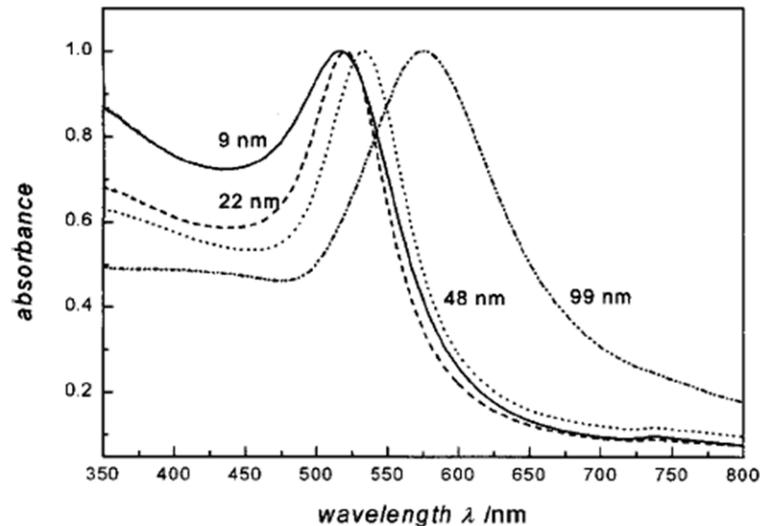


**figure 14:** Bande plasmon et géométrie des nanoparticules (M.A. El-Sayed et al., (36)) (M.-V. Meli et al., (37)) (J.D. Jackson, (38)).

La position de la résonance du plasmon est déterminée suivant les dimensions des nanoparticules. Mais comment faire correspondre une bande de résonance dans le spectre d'absorption avec la forme géométrique de la particule dont elle est issue?

### 2.3.2.2. Bande plasmon et taille des NP : Effet de taille

La position du maximum de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion en taille (*figure 15*).



**figure 15** : Dépendance de la position de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules (M.A. El-Sayed et al., (25)).

Plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la BP se situe vers le rouge du spectre. En dessous de 2 nm on n'observe plus de bande plasmon car comme nous l'avons évoqué en introduction à cette partie en dessous de 2 nm la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître.

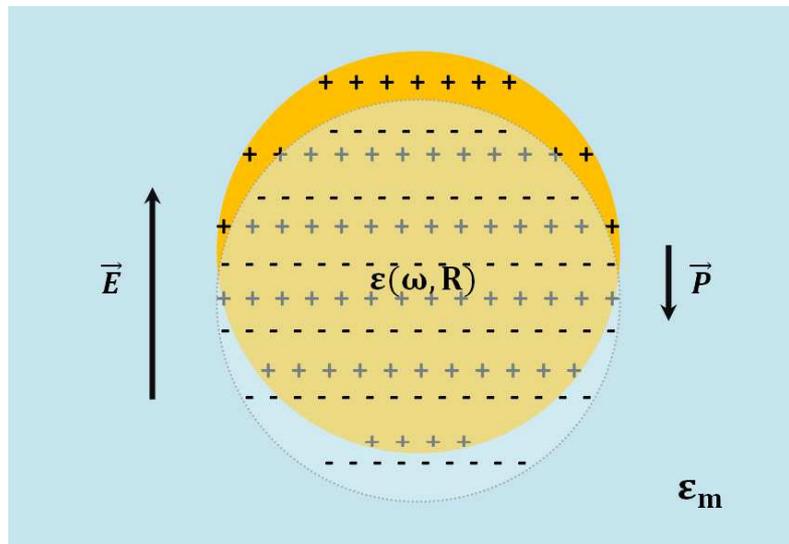
Par ailleurs la largeur de la bande plasmon est, quant à elle, fonction de la dispersion en forme des nanoparticules. En effet la diversité de forme engendre autant de résonances qu'il existe de formes. La mesure du spectre d'absorption étant le signal moyen de l'échantillon, plus la dispersion sera grande au sein de l'échantillon, plus la BP sera large puisqu'à chaque résonance correspond une longueur d'onde dans la bande plasmon.

### 2.3.2.3. Fréquence plasmon et section efficace.

Les nanoparticules étudiées dans ce manuscrit sont quasi-sphériques. Leur diamètre est compris entre 2 et 4 nm et  $R$  leur rayon est très petit devant la longueur d'onde  $\lambda$  du visible. Pour étudier la réponse optique de nanoparticules de rayon  $R$  et de constante diélectrique  $\varepsilon(\omega, R)$  dans un milieu de constante diélectrique  $\varepsilon_m$  transparent dans la gamme de longueur d'onde optique, le fait que  $R \ll \lambda$  nous permet de nous placer dans l'approximation quasi-statique (ou dipolaire). Ce qui signifie que l'amplitude et la phase du champ électromagnétique peuvent être considérées comme uniformes sur le volume de la nanoparticule.

Une nanoparticule de métal noble de constante diélectrique  $\varepsilon$ , placée dans un milieu de constante diélectrique  $\varepsilon_m$ , peut être considérée comme un cœur ionique fixe enveloppée par un nuage d'électrons. Soumis à un champ électrique extérieur statique et uniforme  $E$ , le

nuage électronique se déplace dans le sens contraire au champ et crée une polarisation  $\vec{P}$  du milieu (figure 16).



**figure 16:** Schéma d'une nanoparticule métallique soumise à un champ électrique statique et uniforme extérieur.

La nanoparticule est au repos quand il y a superposition du nuage électronique avec le cœur ionique.

- Champ local  $\vec{E}_l$  et polarisation macroscopique  $\vec{P}$ :

Dans un échantillon de nanoparticules soumis à un champ électromagnétique  $\vec{E}$ , une nanoparticule en particulier sera soumise à un champ local  $\vec{E}_l$  qui résulte du champ électrique appliqué  $\vec{E}$  et du champ produit par la polarisation des autres sphères. La relation de Lorentz permet d'exprimer ce dernier en fonction de la polarisation macroscopique  $\vec{P}$  du milieu due aux sphères, créée dans le milieu par l'ensemble des sphères polarisées :

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0\epsilon_m} \quad [7]$$

En présence du champ local  $\vec{E}_l$  la nanoparticule de volume  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  se polarise de manière uniforme. Le moment dipolaire  $\vec{p} = \vec{P} \cdot V$  induit s'écrit alors en fonction du champ local  $\vec{E}_l$  (J.D. Jackson, (39)):

$$\vec{p} = 4\pi R^3 \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_l \quad [8]$$

En notant  $f = V_{\text{métal}}/V_{\text{total}}$  la fraction volumique de métal dans le milieu alors le moment dipolaire  $\vec{p}$  s'écrit en fonction de la polarisation macroscopique  $\vec{P}$  :

$$\vec{p} = \frac{V}{f} \vec{P}$$

D'où :

$$\vec{P} = \frac{f}{V} \vec{p}$$

En y substituant  $\vec{p}$  on obtient :

$$\vec{P} = \frac{f}{V} \cdot 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_l$$

$$\vec{P} = 3f \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_l$$

En y remplaçant  $\vec{E}_l$  par la relation de Lorentz on obtient la polarisation macroscopique en fonction du champ appliqué  $\vec{E}$ :

$$\boxed{\vec{P} = 3f \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon - \varepsilon_m)} \vec{E}} \quad [9]$$

- Fréquence de résonance du plasmon de surface  $\Omega_{PS}$  :

La résonance du plasmon de surface se produit quand le champ électrique interne  $\vec{E}_{int}$  de la nanoparticule est maximum. A la résonance, le nuage électronique oscille à la fréquence de résonance  $\Omega_{PS}$ .

Or le champ électrique interne  $\vec{E}_{int}$  s'écrit (S. Berthier, (40)) :

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_l$$

Ce champ atteint son maximum quand le module de  $\varepsilon + 2\varepsilon_m$  est minimum.

$$|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| = (\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega) = \text{minimum}$$

En considérant la partie imaginaire  $\varepsilon_2$  peu dispersée, c'est à dire  $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega}$  très faible alors la résonance est atteinte lorsque :

$$\varepsilon_1(\Omega_{PS}) + 2\varepsilon_m = 0$$

Or nous avons montré dans la partie 2.2.2. de ce chapitre que pour des fréquences optiques allant du proche UV au proche IR, la partie réelle de la constante diélectrique total du métal s'écrivait :

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{intra}(\omega) + \varepsilon_1^{inter}(\omega) = 1 + \varepsilon_1^{inter}(\omega) - \left(\frac{\omega_{PV}}{\omega}\right)^2$$

Par suite, la condition de résonance s'écrit pour  $\omega = \Omega_{PS}$ :

$$1 + \varepsilon_1^{inter}(\Omega_{PS}) - \left(\frac{\omega_{PV}}{\Omega_{PS}}\right)^2 + 2\varepsilon_m = 0$$

$$\boxed{\Omega_{PS} = \frac{\omega_{PV}}{\sqrt{1 + \varepsilon_1^{inter}(\Omega_{PS}) + 2\varepsilon_m}}} \quad [10]$$

- Polarisabilité  $\tilde{\alpha}$  :

Pour exprimer la polarisabilité  $\tilde{\alpha}$  on utilise la relation qui la lie à  $\vec{p}$  :  $\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}$   
donc :

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \tilde{\alpha} \vec{E} = \frac{V}{f} \vec{P} = \frac{4\pi R^3}{3} \cdot 3f \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon - \varepsilon_m)} \vec{E}$$

La polarisabilité  $\tilde{\alpha}$  s'écrit donc :

$$\boxed{\tilde{\alpha} = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}} \quad [11]$$

- Constante diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  de l'échantillon :

La constante diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  s'obtient par la définition de la polarisation totale du milieu  $\vec{P}_{tot}$  qui s'écrit comme la somme des contributions du milieu dans lequel se trouvent les nanoparticules, la polarisation du milieu  $\vec{P}_m$

$$\vec{P}_m = \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)\vec{E}$$

et la polarisation  $\vec{P}$  des sphères de fraction volumique  $f$  qu'on a précédemment déterminées:

$$\vec{P}_{tot} = \vec{P}_m + \vec{P}$$

D'où :

$$\vec{P}_{tot} = \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)\vec{E} + 3f \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon - \varepsilon_m)} \vec{E}$$

Or,

$$\vec{P}_{tot} = \varepsilon_0(\varepsilon_{eff} - 1)\vec{E}$$

donc :

$$\varepsilon_0(\varepsilon_{eff} - 1) = \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1) + 3f \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$$

On obtient alors l'expression de la constante diélectrique effective de l'échantillon, aussi appelée relation de Clausius-Mossotti :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \left[ \frac{\epsilon(1 + 2f) + 2\epsilon_m(1 - f)}{\epsilon(1 - f) + \epsilon_m(2 + f)} \right] \quad [12]$$

Pour une fraction volumique faible, c'est-à-dire pour  $f \ll 1$  la constante diélectrique effective de l'échantillon s'écrit pour une approximation au premier ordre de  $f$  :

$$\epsilon_{eff} \underset{f \ll 1}{\simeq} \epsilon_m \left( 1 + 3f \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \quad [13]$$

On remarque que la condition  $f \ll 1$  revient à émettre l'hypothèse que le champ local est quasiment superposable au champ macroscopique de l'échantillon.

En effet si  $\vec{E}_l \simeq \vec{E}$  alors :

$$\vec{P} \simeq 3f \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}$$

Dans cette approximation on peut écrire :

$$\vec{P}_{tot} \simeq \epsilon_0(\epsilon_m - 1)\vec{E} + 3f \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E} = \epsilon_0(\epsilon_{eff} - 1)\vec{E}$$

On retrouve bien:  $\epsilon_{eff} \simeq \epsilon_m \left( 1 + 3f \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right)$

- Coefficient d'absorption global  $\alpha_{abs}$  :

Le coefficient d'absorption global s'écrit :

$$\alpha_{abs} = \frac{\omega}{c} 2\kappa$$

où  $\kappa$  est la partie imaginaire de l'indice complexe du milieu  $\tilde{n}(\omega) = n + i\kappa$ .

- Pour la nanosphère métallique la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  est complexe, on la note :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

où  $\epsilon_1(\omega)$  est sa partie réelle et  $\epsilon_2(\omega)$  sa partie imaginaire.

- Pour le milieu environnant, la constante diélectrique  $\epsilon_m(\omega)$  est quant à elle réelle car elle est transparente aux longueurs d'onde avec lesquelles on travaille. On note :

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m = cste$$

où  $\varepsilon_m$  est une constante réelle qui est égale au carré de l'indice de réfraction du milieu dans lequel se trouvent les nanoparticules métalliques.

- Pour l'échantillon, la constante diélectrique effective s'écrit :

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \Re(\varepsilon_{eff}(\omega)) + i \Im(\varepsilon_{eff}(\omega))$$

A partir de ces définitions et de l'expression de  $\varepsilon_{eff}$  définie précédemment, on peut en déduire la partie imaginaire  $\Im(\varepsilon_{eff})$  de la constante diélectrique effective :

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_m}$$

On peut alors exprimer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective  $\Re(\varepsilon_{eff}(\omega))$  et  $\Im(\varepsilon_{eff})$  qui en résulte :

$$\begin{cases} \Re(\varepsilon_{eff}(\omega)) = \varepsilon_m \\ \Im(\varepsilon_{eff}) = 9f\varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \end{cases}$$

On remarque que la partie réelle correspond à la constante diélectrique du milieu environnant  $\varepsilon_m$  et que  $\Im(\varepsilon_{eff})$  est proportionnelle à la fraction volumique  $f$  ainsi qu'à la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal.

Or, par définition la relation qui relie l'indice global du milieu avec la constante diélectrique effective est :

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon_{eff}(\omega)}$$

Ou encore :

$$[n(\omega) + i\kappa(\omega)]^2 = \Re(\varepsilon_{eff}(\omega)) + i \Im(\varepsilon_{eff}(\omega))$$

Ce qui nous permet d'exprimer  $\kappa(\omega)$  en fonction de  $\Im(\varepsilon_{eff}(\omega))$  :

$$2\kappa(\omega) = \frac{1}{n(\omega)} \Im(\varepsilon_{eff}(\omega))$$

Or comme nous l'avons précédemment vu :  $\alpha_{abs}(\omega) = \frac{\omega}{c} 2\kappa(\omega)$

Ce qui nous permet d'exprimer  $\alpha_{abs}(\omega)$  en fonction de  $\Im(\varepsilon_{eff}(\omega))$  :

$$\alpha_{abs}(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega)c} \Im(\varepsilon_{eff}(\omega))$$

On en déduit l'expression du coefficient d'absorption global :

$$\alpha_{abs}(\omega) = 9f \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_m^2}{n(\omega)} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

En notant  $n_m$  l'indice de réfraction de la matrice, par définition  $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$ . Or l'indice de réfraction global est quasi équivalent à l'indice de réfraction du milieu environnant aux nanoparticules c'est-à-dire :  $n_m = \sqrt{\varepsilon_m} \approx n$  d'où l'expression du coefficient d'absorption global s'écrit :

$$\alpha_{abs}(\omega) = 9f \frac{\omega}{c} n_m^3 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad [14]$$

De la même manière que pour le champ électrique interne à la nanoparticule, le coefficient d'absorption global est maximum à la fréquence de résonance du plasmon de surface (i.e. :  $\omega = \Omega_{PS}$ )

- Section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$ , d'absorption  $\sigma_{abs}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$ :

La section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  permet de caractériser la capacité de la nanoparticule à diffuser et à absorber de la lumière incidente  $I_0$ . Elle a la dimension d'une surface et s'exprime alors en  $m^2$ . Elle représente la surface fictive efficace de la nanoparticule pour absorber ou diffuser la lumière incidente. La section efficace d'extinction est donc la somme de la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$  :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$

Or la section efficace d'extinction et la section efficace de diffusion s'expriment à l'ordre 0 (C.F. Bohren et al., (41)):

$$\sigma_{ext} = 3V \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3 \varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad [15]$$

$$\sigma_{diff} = 9V^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}$$

Il en résulte que le rapport entre  $\sigma_{diff}$  et  $\sigma_{ext}$  est proportionnel à V et à l'inverse de  $\lambda$  :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3}$$

Or dans notre étude, les nanoparticules sont telles que  $R \ll \lambda$ . Dans ce cas, le rapport  $\sigma_{diff}/\sigma_{ext}$  tend vers 0. D'où d'après la définition de la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$  la section efficace d'absorption domine amplement la section efficace de diffusion. Nous pouvons écrire dans le cas de l'approximation dipolaire :

$$\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs} \quad [16]$$

**Conclusion :**

Nous avons montré dans ce chapitre d'une part le lien qui existe entre les effets de taille et de forme des nanoparticules avec la bande plasmon. Pour les petites tailles jusqu'à 2 nm le maximum de la bande plasmon se déplace vers le bleu du spectre alors que pour les grandes tailles il se déplace vers le rouge du spectre. La forme influence la largeur et le profil de la bande plasmon : plus les formes des nanoparticules seront dispersées, plus on aura de résonances variées et plus la bande plasmon sera large.

Ce chapitre nous a permis d'autre part de mettre en évidence les propriétés optiques d'un système de nanoparticules de rayon  $R$  dans une matrice transparente dans l'approximation quasi-statique (ou dipolaire) tel que  $R \ll \lambda$ . Pour une pulsation du champ incident égale à la pulsation de la résonance du plasmon de surface  $\Omega_{PS}$ , il y a une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule métallique ainsi que de l'absorption. De plus la section efficace d'extinction des nanoparticules métalliques est largement dominée par l'absorption, la diffusion quant à elle tend vers 0 dans le cas où  $R \ll \lambda$ .



# **Chapitre 3**

# **Techniques expérimentales**



### 3. Techniques expérimentales

Au cours de ce travail, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisations stationnaires ainsi que des techniques de dynamique optique.

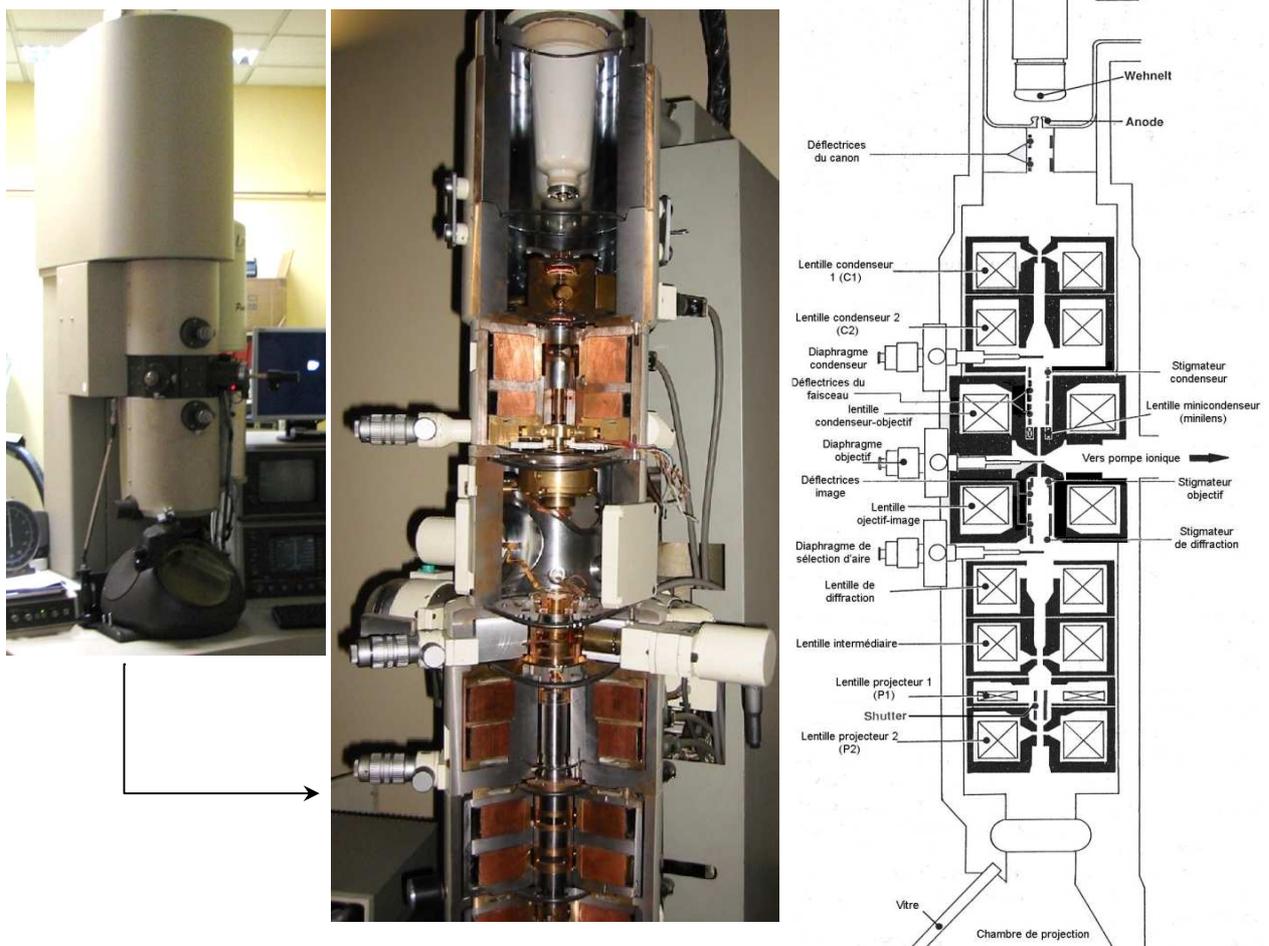
#### 3.1. Imagerie et analyse EDX

##### 3.1.1. Imagerie TEM

La microscopie électronique à transmission (TEM) permet d'atteindre de très grandes résolutions spatiales, jusqu'à l'échelle atomique, ainsi que des grossissements variant entre  $10^3$  et  $10^6$ . La combinaison des images obtenues dans l'espace réel avec les images de diffraction obtenues dans l'espace réciproque permettent à cet appareil d'imager des objets nanométriques ainsi que de donner une information sur leur structure cristalline.

Un tel microscope est constitué de différents éléments placés dans une colonne à vide : canon à électron, lentilles électromagnétiques adaptées, stigmatiseurs, et de défecteurs de faisceau (*figure 17*).

Le TEM utilisé pour imager les nanoparticules d'or étudiées dans ce travail est un microscope électronique à transmission (TEM) de la marque Philips modèle CM30 muni d'un faisceau d'électron extrait d'un filament en  $\text{LaB}_6$  et accéléré par une tension de 300kV. Le système d'exploitation utilisé est « Gatan DigitalMicrograph ».



**figure 17:** Photos du microscope fermé et ouvert à gauche. Schéma avec lentilles et défecteur du microscope à droite.

Les nanoparticules étudiées sont en solution colloïdale. Pour les imager, elles ont été déposées (par trempage) sur une grille de cuivre déposée sur une couche de carbone amorphe. Une fois le solvant évaporé, la grille est introduite dans le microscope par l'intermédiaire d'un porte échantillon adapté.

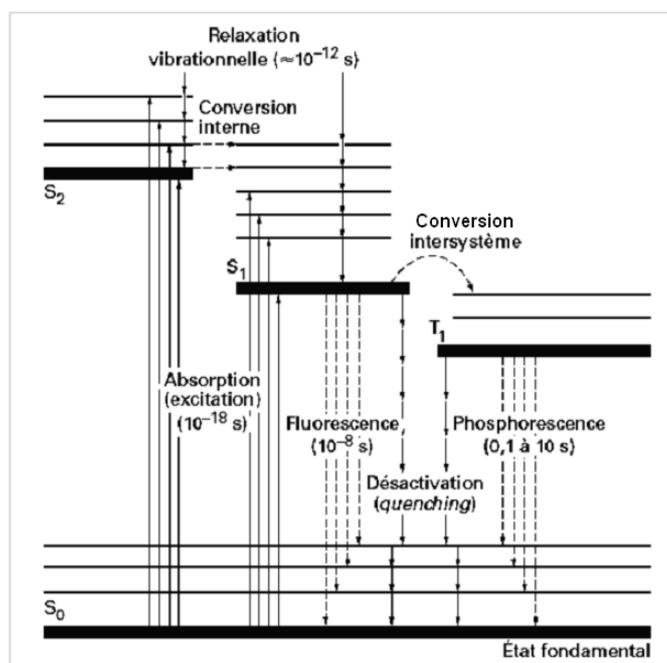
### 3.1.2. Analyse par spectroscopie de rayon X Dispersive en Energie (EDX)

Son principe repose sur le fait que l'émission d'un rayonnement X provenant de la désexcitation d'un atome, préalablement excité par un faisceau d'électrons, est caractéristique de cet atome. On va donc pouvoir identifier les différentes espèces atomiques présentes dans l'échantillon en irradiant ce dernier par le faisceau d'électron du TEM et en détectant le rayonnement X, on va ainsi déterminer la composition atomique de nos échantillons.

## 3.2. Spectroscopie classique

### 3.2.1. Principe général

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique de photon d'énergie  $h\nu_{ex}$  par une molécule porte celle-ci dans un état excité  $S_n$ . Sachant que la multiplicité des états doit aussi être respectée : seules les transitions  $S_0$  vers  $S_n$  sont possibles. Si ces conditions sont respectées il y aura absorption des photons  $h\nu_{ex}$  par la molécule. Il faut que l'énergie  $h\nu_{ex}$  du photon incident soit au moins égale à la différence d'énergie entre le niveau électronique de plus basse énergie des bandes  $S_0$  et  $S_1$  pour qu'il y ait absorption (partie gauche de la *figure 18*) (J.G. Calvert et al., (42)) (N.J. Turro, (43)).



**figure 18:** Diagramme de Perrin-Jablonski (44)

Il existe deux voies de désactivation de la molécule excitée. Souvent les molécules se désactivent par une combinaison de ces deux voies. La combinaison dépend des propriétés intrinsèques de l'échantillon étudié. L'une des deux voies de désactivation sont :

- les processus non radiatifs : relaxation vibrationnelle, conversion interne, conversion inter-système singulet-triplet, transfert d'électron, séparation de charges, réaction chimique.

- les processus radiatifs : ce sont les transitions des électrons se trouvant dans les états excités  $S_1$  vers les états vibrationnels de l'état fondamental  $S_0$  par l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu_{em}$ . En général les molécules se relaxent vibrationnellement de l'état excité où ils se trouvent après absorption de l'énergie  $h\nu_{ex}$  vers le bas du niveau excité  $S_1$  (ce sont des processus rapides : d'environ  $10^{-12}$  s contre  $10^{-8}$  s pour la fluorescence) (partie centre et droite de la *figure 18*).

Des transitions directes de l'état  $S_n$  vers l'état fondamental  $S_0$  sont possibles mais elles ont des probabilités beaucoup plus faibles. Elles sont par conséquent d'intensité négligeable. En première approximation, l'énergie  $h\nu_{em}$  est donc égale à la différence d'énergie entre le niveau vibrationnel le plus bas de la bande  $S_1$  et l'un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $S_0$ . Ces transitions constituent la luminescence d'une molécule. On peut noter qu'il existe deux types de luminescence possibles : la fluorescence et la phosphorescence. La première, la fluorescence, correspond à une désexcitation radiative d'un électron du niveau singulet  $S_1$  vers un des niveaux vibrationnelles de  $S_0$  alors que la deuxième, la phosphorescence, correspond quant à elle à une désexcitation radiative d'un électron du niveau triplet  $T_1$  vers un des niveaux vibrationnelles de  $S_0$ .

### 3.2.2. Spectrophotométrie dans le domaine UV-Visible

#### 3.2.2.1. Définition

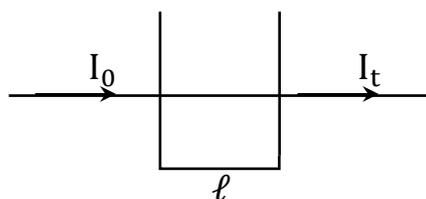
Pour un milieu liquide homogène et isotrope traversé par un faisceau lumineux monochromatique d'intensité  $I_0$  l'absorbance  $A(\lambda)$  de ce faisceau par le milieu est définie par la loi de Beer-Lambert comme une entité proportionnelle à la longueur  $\ell$  (cm) du trajet optique suivi par le faisceau et la concentration  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des espèces absorbantes en solution :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{I_t}{I_0} \right)$$

avec  $I_t$  l'intensité transmise définie par :  $I_t = I_0 e^{-\alpha \ell c} = I_0 10^{-\varepsilon_\lambda \ell c}$  et  $\alpha = \ln(10) \varepsilon_\lambda$  et  $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'absorption ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

On peut donc en déduire l'expression de l'absorbance en fonction de l'épaisseur  $\ell$  de la cuve et la concentration  $C$  de la solution étudiée :

$$\boxed{A(\lambda) = \varepsilon_\lambda \ell c} \quad [17]$$

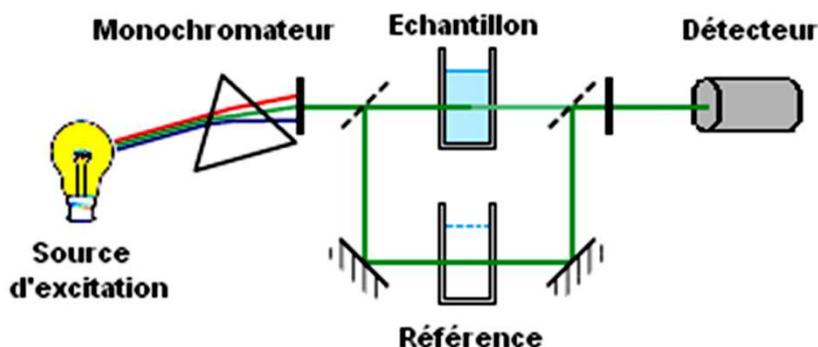


où  $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Il dépend de la longueur d'onde du faisceau incident, la nature chimique de l'entité et la température.

### 3.2.2.2. Appareillage

Le spectrophotomètre (*figure 19*) utilisé pour faire les mesures d'absorbance est un spectrophotomètre UV-VIS à double faisceau de la marque UNICAM modèle : UV 300. Cet appareil permet de faire des mesures d'absorbance entre 190nm et 1100nm. La communication et le traitement des spectres (correction par rapport à la référence...) sont effectués via l'interface du logiciel : Vision 32 (Logiciel Unicam).



*figure 19: Schéma de principe du spectrophotomètre.*

La source lumineuse est constituée de deux lampes : une lampe deutérium pour l'UV et une lampe tungstène pour le Visible. Sur le spectre, on observe un artéfact à la longueur d'onde de transition entre les deux lampes. La longueur d'onde de transition entre les deux lampes est ajustable et a été choisie de façon à ce que l'artéfact affecte le moins possible les pics d'absorption. Toutes les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz suprasil à deux faces optiques de 10 mm de chemin optique. La cuve de référence, contenant le solvant de l'échantillon analysé, était appairée à la cuve de mesure.

### 3.2.3. Spectrofluorimétrie dans le domaine UV-Visible

#### 3.2.3.1. Appareillage.

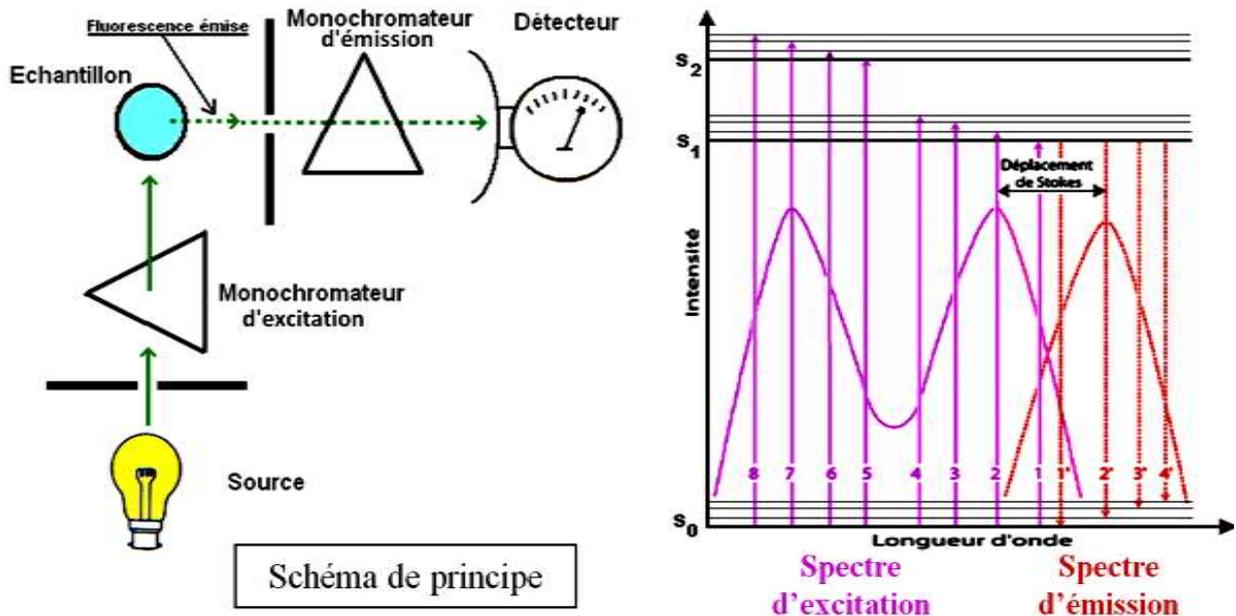
Pour mesurer les spectres d'émission et d'excitation corrigés, nous avons utilisé deux spectrofluorimètres : un spectrofluorimètre Hitachi F-4500 et un Nanolog de la société Horiba Jobin-Yvon basé sur un spectrofluorimètre modulaire Fluorolog 3. Les interfaces de fonctionnements se font respectivement via les logiciels : FL Solution 2.0 (Hitachi) et FluorEssence (Jobin Yvon).

L'appareil Hitachi F-4500 permet de réaliser des spectres d'émission entre 200 et 900 nm ainsi que des spectres d'excitation entre 200 et 600 nm. La vitesse de mesure a été fixée à 1200nm/min pour tous les spectres et la tension du tube photomultiplicateur (PMT) à 700V.

Le Nanolog de Horiba Jobin-Yvon est équipé d'un monochromateur double réseau à l'excitation et d'un spectromètre imageur iHR320 à l'émission, et de 2 détecteurs d'une part pour l'UV-VIS (photomultiplicateur Hamamatsu R928) et d'autre part pour le proche IR (photomultiplicateur Hamamatsu H10330-45), ce qui permet d'observer des émissions entre 200 et 1400 nm.

Toutes les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz suprasil à quatre faces optiques de 10mm de chemin optique. Pour éviter tous les phénomènes d'auto-désactivation, les solutions ont été préparées afin d'avoir une absorbance inférieure à 0,1 à la longueur d'onde d'excitation choisie. (Voir calcul qui suit dans la partie 3.2.3.3. Effet de filtre interne).

### 3.2.3.2. Principe expérimental de mesure :



**figure 20:** Schéma de principe du spectrofluorimètre (à gauche) et correspondance entre spectres et transitions électroniques associées (à droite).

On constate sur le schéma de droite de la *figure 20* un décalage entre la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission et le maximum d'absorption alors qu'elles devraient avoir la même énergie puisqu'elles correspondent à la même transition. Ce décalage s'explique par le fait qu'une fois que les électrons sont dans les états excités S<sub>n</sub> d'une part les molécules du solvant se réorganisent autour du chromophore pour le stabiliser et d'autre part il y a des relaxations vibrationnelles de la structure moléculaire. Ces phénomènes ont pour effet de diminuer l'énergie de la molécule, c'est ce qui explique ce décalage qui est nommé déplacement de Stokes. Le spectre d'émission de fluorescence est symétrique au spectre d'absorption par rapport au point d'intersection de ces deux spectres.

#### ▪ Le spectre d'émission :

Le spectre d'émission correspond à l'excitation de l'échantillon par une longueur d'onde fixée grâce au monochromateur d'excitation. Cette longueur d'onde dite d'excitation est définie par l'expérimentateur et correspond généralement à la longueur d'onde d'un maximum d'absorption. La  $\lambda_{ex}$  étant fixée, on peut faire défiler les longueurs d'ondes d'analyse  $\lambda_{an}$  grâce au monochromateur d'émission. On va ainsi analyser l'intensité d'émission de l'échantillon pour chaque longueur d'onde sur un intervalle choisi ne contenant pas la longueur d'onde d'excitation. Ces longueurs d'onde représentent les

diverses transitions électroniques du niveau vibrationnel de plus basse énergie de la bande  $S_1$  vers les différents états vibrationnels de l'état fondamental  $S_0$ .

L'utilisation de filtres à l'entrée du monochromateur d'émission nous permet d'éliminer les pics raman ainsi que le deuxième ordre de la longueur d'onde d'excitation.

- Le spectre d'excitation :

Le spectre d'excitation correspond à l'excitation de l'échantillon dans une gamme de longueur d'onde sélectionnée par l'utilisateur. Grâce au deuxième monochromateur (monochromateur d'émission sur la *figure 20*), on va fixer une longueur d'onde d'analyse et on va mesurer l'intensité d'émission pour chacune des longueurs d'ondes d'excitation. Cette longueur d'onde d'analyse est fixée à différentes longueurs d'onde appartenant au spectre d'émission mesuré. Ceci permet d'identifier les espèces qui émettent (s'il y en a plusieurs) dans l'échantillon.

### 3.2.2.3. Détermination du rendement quantique d'émission

Les rendements quantiques d'émission des échantillons ont été déterminés en prenant comme actinomètre (i.e. référence) le 1-aminoanthracène (1-AMA) dont le rendement quantique d'émission  $\Phi_{\text{réf}}$  est de 0,61 en solution dans le cyclohexane (I.B. Beriman, (45)). Nous avons choisi le 1-AMA car il présente un spectre d'absorption et un spectre d'émission dans les mêmes domaines que les spectres respectifs des ligands libres étudiés. Le rendement est calculé en faisant le rapport entre l'aire du spectre d'émission de l'échantillon  $A_x$  et celle du produit de référence  $A_{\text{réf}}$  à partir de la formule suivante (J.N. Crosby et al., (46)) :

$$\Phi_x = \Phi_{\text{réf}} \frac{A_x}{A_{\text{réf}}} \frac{DO_{\text{réf}}(\lambda)}{DO_x(\lambda)} \left( \frac{n_x}{n_{\text{réf}}} \right)^2 \quad [18]$$

Cette formule tient compte de la différence de densité optique (DO) des solutions ainsi que de l'indice de réfraction  $n$  des solvants utilisés.

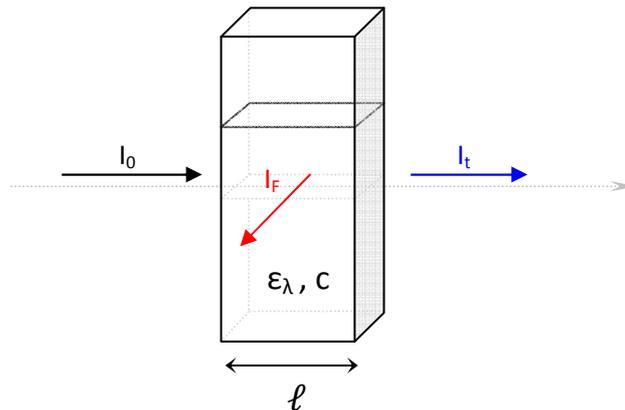
Pour réduire au maximum les erreurs, la différence entre  $DO_{\text{réf}}$  et  $DO_x$  a été minimisée autant que possible. Par ailleurs, les valeurs utilisées sont issues d'une moyenne sur trois mesures successives des aires des spectres d'émission des 2 composés.

Remarques : Etant donné que toutes nos solutions ont pour solvant le dichlorométhane (DCM), qui est très volatile, pour déterminer les rendements quantiques ( $\phi$ ) d'émission, les spectres d'émission ont été mesurés tout de suite après les mesures d'absorption afin de ne pas avoir d'erreur liée à une différence de concentration due à une éventuelle évaporation du solvant.

### 3.2.3.3. Effet de filtre interne :

Une concentration élevée peut entraîner des erreurs de mesures de luminescence. En effet, à partir d'un certain seuil la solution peut déformer les spectres d'excitation ou d'émission car une forte absorption peut conduire à une forte déplétion du faisceau d'excitation. Le spectre émis n'est donc plus quantitatif.

Pour déterminer ce seuil considérons le système schématisé ci-après :



Avec :  $I_t = I_a + I_F$  où  $I_F = \frac{I_a}{\phi}$

Où :  $\phi$  = rendement quantique d'émission

$I_0$  = intensité incidente

$I_t$  = intensité transmise

$I_a$  = intensité absorbée

Or l'intensité d'émission est :  $I_F = (I_0 - I_t)\phi$  avec  $I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda \ell c}$  d'après la loi de Beer-Lambert

Par conséquent :  $I_F = I_0(1 - 10^{-\epsilon_\lambda \ell c})\phi$

Sachant que  $\alpha = \ln(10)\epsilon_\lambda$  alors :  $10^{-\epsilon_\lambda \ell c} = (e^{\ln(10)})^{-\epsilon_\lambda \ell c} = e^{-\alpha \ell c}$

Pour éviter les effets d'inhomogénéités d'excitation il faut que l'absorption soit linéaire. Le développement linéaire de  $e^{-\alpha \ell c}$  étant :  $e^{-\alpha \ell c} = 1 + (-\alpha \ell c) + \frac{(-\alpha \ell c)^2}{2!} + \dots$  l'absorption sera linéaire si :  $e^{-\alpha \ell c} \simeq 1 - \alpha \ell c$  et donc  $\alpha \ell c \ll 1$

Donc pour  $\alpha \ell c \ll 1$ , nous aurons en première approximation :

$$I_F \approx I_0(1 - (1 - \alpha \ell c))\phi \equiv I_0 \alpha \ell c \phi$$

$$I_t = I_0 e^{-\alpha \ell c} \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \alpha \ell c$$

Or par définition, l'absorbance est :

$$A(\lambda) = \varepsilon_\lambda \ell c \Rightarrow \alpha \ell = \ln(10) \varepsilon_\lambda \ell c = \ln(10) A(\lambda)$$

Donc pour  $A(\lambda) \ll 1$ , une mesure quantitative de la luminescence s'écrit :

$$\boxed{I_F \approx_{A(\lambda) \ll 1} \Phi I_0 A(\lambda) \ln(10)} \quad [19]$$

D'où la nécessité d'utiliser des  $DO(\lambda)$  très faibles devant 1 à la longueur d'onde d'excitation choisie pour mesurer le spectre d'émission. Rappelons alors que pour faire des mesures quantitatives il est important que :  $A(\lambda) \leq 0,1$ . Toutes nos mesures d'émission respectent cette condition.

### 3.3. Spectroscopie dynamique résolue en temps.

La spectrofluorimétrie est une technique stationnaire. Elle ne permet pas de déterminer les cinétiques rapides d'émission des échantillons examinés. Il faut pour cela recourir aux techniques de spectroscopie résolue en temps. De plus celles-ci permettent d'atteindre les spectres d'absorption des états excités et des espèces transitoires ainsi que leur durée de vie.

Comme il n'existe pas de détecteur avec une résolution temporelle suffisante ( $< 100$  ps) pour mesurer des phénomènes ultra rapides (fs), l'utilisation d'un montage pompe-sonde permet d'introduire un décalage temporel ultra-court et contrôlé entre les impulsions pompe et sonde en plaçant une ligne à retard micrométrique sur la voie pompe. En effet, un déplacement  $\Delta L$  sur la ligne implique un décalage temporel pompe-sonde  $\Delta t$  de  $2\Delta L/c$ . Pour un déplacement  $\Delta L = 1 \mu\text{m}$  de la platine micrométrique (ce qui représente le  $\Delta L$  minimum pour notre platine) le décalage temporel induit est de  $\Delta t$  est de 6,667 fs.

#### 3.3.1. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-Visible

La spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde repose sur un montage expérimental de type pompe sonde qui permet de déterminer les très courtes ( $< 500$  ps) durées de vie des états excités de l'espèce étudié. La résolution temporelle permet de mesurer en une même acquisition toutes les cinétiques de chacune des longueurs d'ondes sonde dans une gamme spectrale allant de 390 nm à 740 nm (limites spectrales imposées par la lame de silice).

##### 3.3.1.1. Principe général

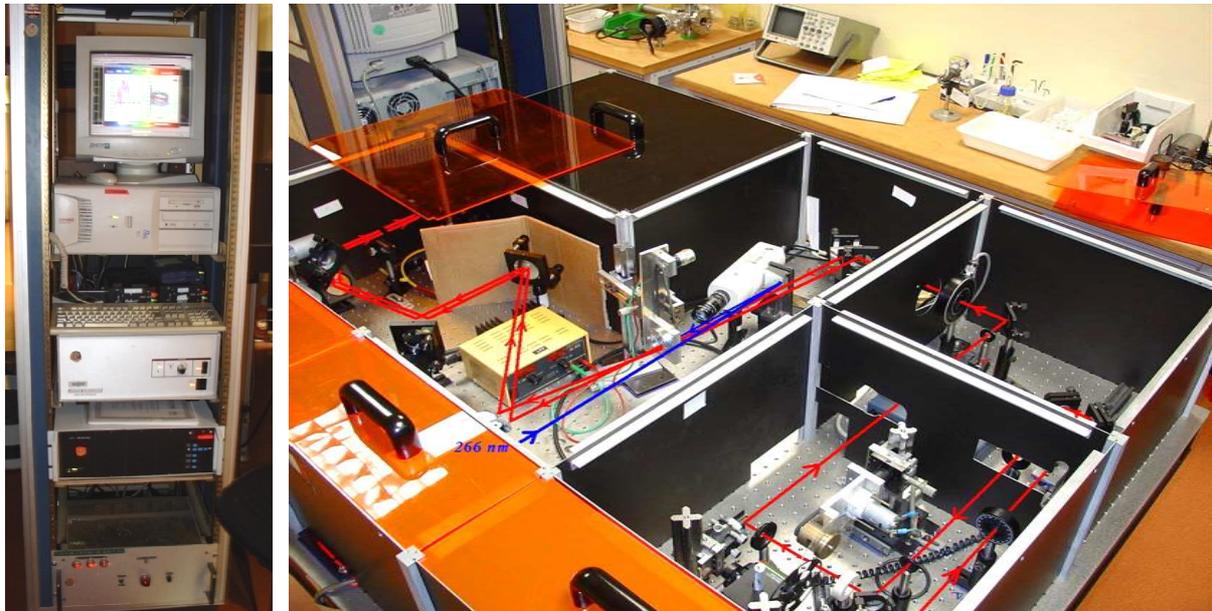
Lors de l'excitation d'une solution par une impulsion du faisceau laser pompe polarisé linéairement, les éléments constitutifs de la solution se retrouvent dans un état excité. L'impulsion du faisceau laser sonde, lui aussi polarisé linéairement et faisant un angle  $\Delta\theta$  avec la direction de la polarisation du faisceau pompe, va permettre de sonder les

niveaux excités des éléments à partir du niveau excité atteint suite au passage de l'impulsion pompe.

### 3.3.1.2. Source laser et génération d'harmoniques.

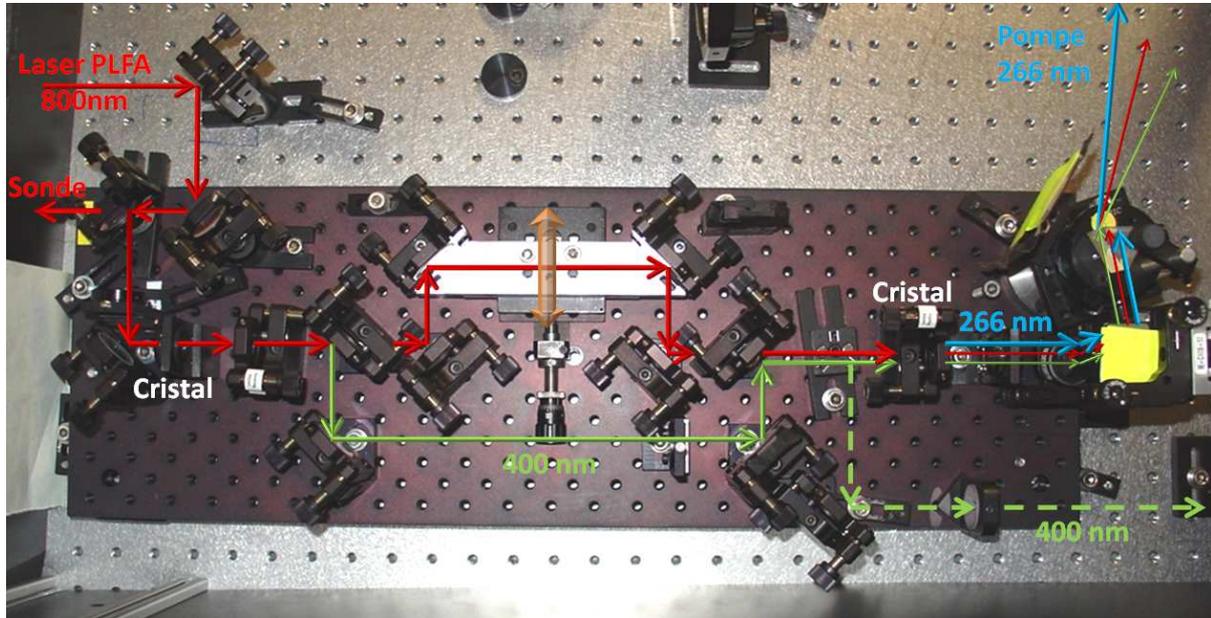
Le dispositif expérimental (*figure 21*) est monté sur une des deux lignes du serveur laser PLFA (Plateforme Lasers Femtosecondes Accordables) du centre CEA de Saclay. Ce serveur laser permet à une large communauté scientifique et industrielle d'avoir accès à un serveur d'impulsions femtosecondes à la fois extrêmement polyvalent et très performant. Cette installation est conduite par une équipe d'opticiens confirmés dans le domaine de l'exploitation des serveurs lasers femtosecondes.

PLFA repose sur un laser Ti:Saphir (i.e. le milieu amplificateur est constitué d'ion  $Ti^{3+}$  dans une matrice cristalline en saphir) qui délivre à 800 nm, des impulsions très courtes inférieures à 35 fs ayant une forte énergie par impulsion (jusqu'à 15 mJ à 800 nm) et avec une cadence de répétition élevée de 1 KHz (*Annexe 1*).



*figure 21 : Montage expérimental pour la spectroscopie d'absorption transitoire fs.*

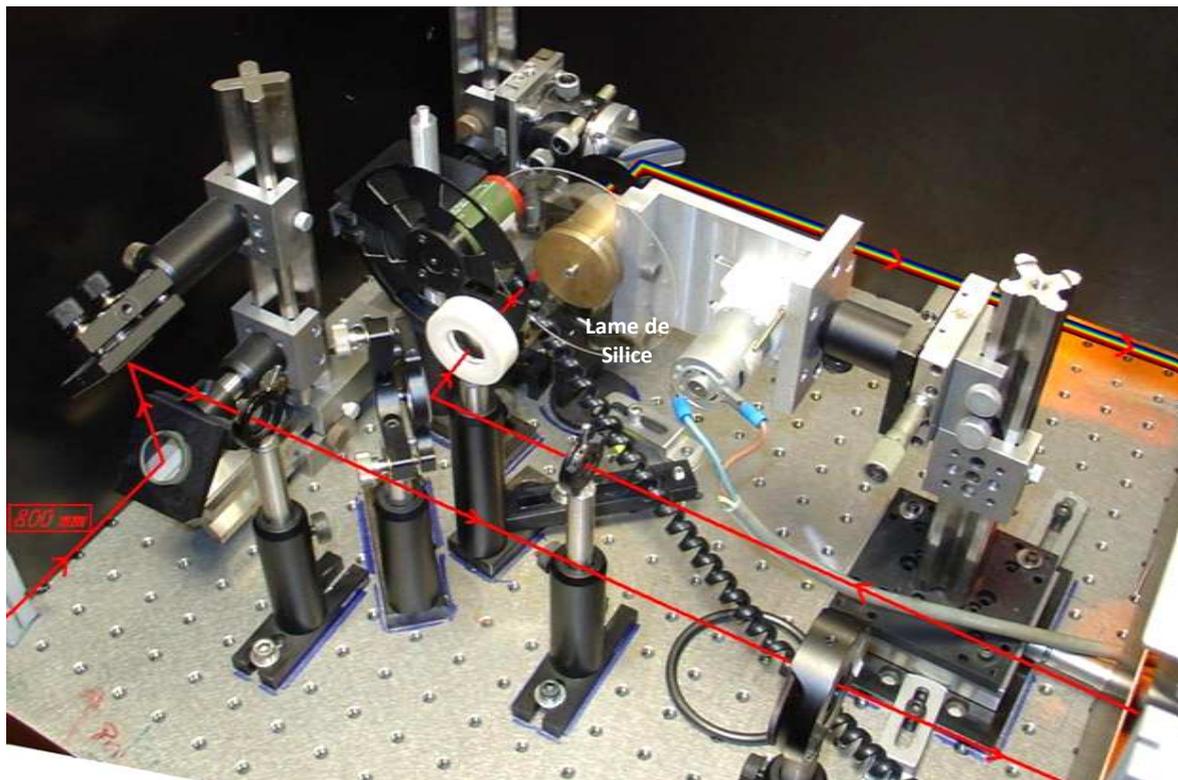
Pour l'adapter à notre utilisation il a fallu ajouter une génération d'harmonique afin d'accéder aux longueurs d'ondes de 400 nm et 266 nm (*figure 23*). Cette génération se fait grâce à des phénomènes d'optique non linéaires que sont le doublage et le triplage de fréquence dans des cristaux d'IBBO comme indiqué sur la *figure 22* et la *figure 23*.



**figure 22** : Génération d'harmoniques par doublage et triplage de fréquence dans des cristaux de IBBO.



A partir du faisceau issu de la source laser et après la « table » de génération d'harmoniques (*figure 22*), le faisceau de la voie sonde (800 nm) est focalisé dans une lame de silice de 1 mm d'épaisseur et maintenu en rotation. Ceci permet de générer, par des effets non-linéaires, comme l'auto modulation de phase, un supercontinuum de lumière blanche entre environ 390 et 740 nm (*figure 24*). La largeur temporelle est alors quasi-équivalente à celle avant la lame. Il faut néanmoins noter qu'aux temps courts ( $< 1\text{ps}$ ), on observe une déformation temporelle du signal qui due à la dispersion de la vitesse de groupe dans le continuum et qu'on appelle communément « chirp ». La mesure du « chirp » et la correction aux temps courts seront présentées plus loin dans ce chapitre.

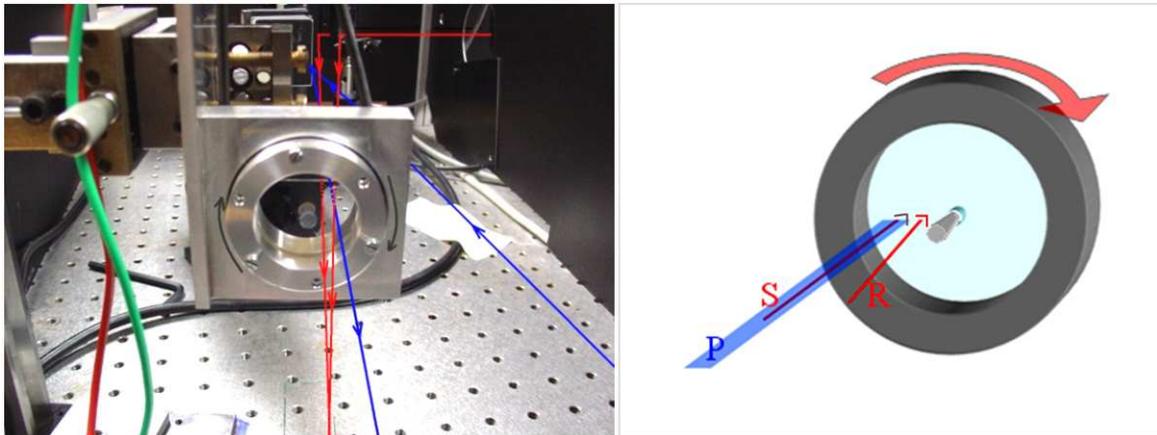


**figure 24:** Génération du continuum de lumière blanche entre 390 et 740 nm sur la voie sonde.

Ensuite ce continuum nous permet, par la traversée d'une lame séparatrice (50 % pour toutes les longueurs d'ondes) d'obtenir deux nouveaux faisceaux comportant des impulsions identiques que l'on nomme respectivement faisceau sonde (S) et faisceau de référence (R). Les deux faisceaux S et R sont focalisés en deux points distincts de l'échantillon (*figure 25*). Le faisceau pompe P est alors aligné de façon à ce qu'il soit superposé avec le faisceau S au niveau de l'échantillon. C'est donc S qui nous permet de sonder la perturbation du milieu induite par le passage de l'impulsion pompe issue de la génération d'harmoniques. Le faisceau pompe est réglé de manière à avoir une surface d'interaction avec l'échantillon au moins 3 fois plus grande que le faisceau sonde (*figure 25*).

Les quantités d'échantillons disponibles étant faibles, il était impossible dans notre cas d'utiliser une cuve à circulation pour éliminer les effets thermiques. Nous avons donc placé l'échantillon dans une cuve circulaire composée de deux lames de quartz suprasil

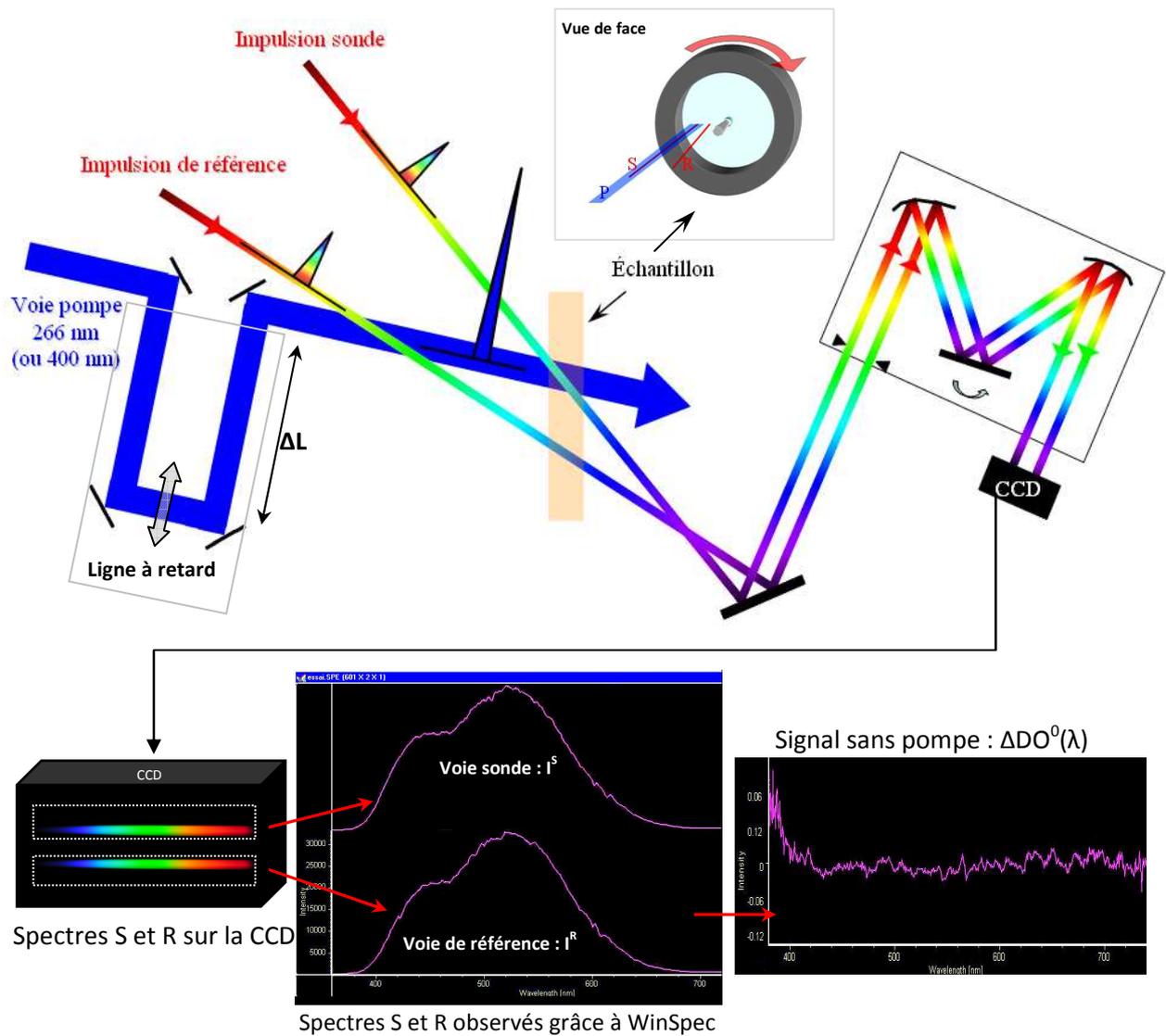
intercalées par un joint de 1 mm, le tout monté sur un roulement à billes pour le mettre en rotation (*figure 25*). Ce système réalisé au Laboratoire Francis Perrin (LFP) nous permet donc de palier aux effets d'échauffement.



**figure 25** : Schémas du porte échantillon et interaction avec les faisceaux.

Une caméra CCD (Charge Couple Device), se trouvant à la sortie d'un spectromètre à réseau, mesure pour chacune des positions de la ligne à retard, l'intensité des spectres dispersés des voies sonde et référence. C'est le rapport de l'intensité de ces deux signaux qui nous permet de mesurer la variation temporelle du spectre d'absorption de l'état excité de l'échantillon.

On peut noter que la calibration du spectromètre a été faite chaque jour en superposant le spectre d'un laser HeNe, placé à l'entrée du spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique, de chacune des deux zones de lecture de la CCD (*figure 26*). Cette calibration se fait par l'intermédiaire du positionnement du réseau du spectromètre et de la CCD jusqu'à obtention de deux pics identiques et confondus à la longueur d'onde d'émission du laser HeNe, soit à 632,8 nm.



**figure 26** : Schéma du montage d'absorption transitoire femtoseconde et détail de la visualisation des spectres S et R.

#### 3.3.1.4. Détermination du zéro temporel

La détermination du « zéro » temporel consiste à trouver la position de la ligne à retard pour laquelle il y a recouvrement entre les impulsions pompe et sonde dans l'échantillon. Le zéro correspond alors à la position de la platine pour laquelle le signal apparaît.

Une caméra permet de visualiser sur un écran la superposition des faisceaux pompe et sonde. Ce réglage étant grossier, on visualise l'absorbance pour optimiser le signal grâce à la réorientation de l'un des miroirs responsable du positionnement de P au niveau de l'échantillon. Cette optimisation consiste à maximiser l'absorbance pour une position fixe de la platine afin d'obtenir le meilleur rapport signal / bruit.

## 3.3.1.5. Acquisition et traitement des données.

Les faisceaux S et P sont focalisés à deux altitudes différentes au niveau de la fente d'entrée du spectromètre. Ce dernier forme alors les images spectrales des deux faisceaux en deux endroits distincts de la CCD refroidie par une circulation d'eau (Princeton Instrument) qui se trouve à sa sortie. L'acquisition des deux images spectrales se fera donc de manière indépendante et simultanée par la lecture de deux zones définies et non-superposées sur la matrice de la CCD. Ces zones incluant le spectre du faisceau S pour l'un et R pour l'autre. On vérifie bien entendu que les zones ainsi définies mesurent chacune les signaux R et S de manière découplée.

Tout le traitement de l'acquisition et du calcul de l'absorption transitoire qui suit est géré par le logiciel Winspec (Princeton Instrument). Il permet de s'affranchir de toute lumière parasite (extérieur, émission stimulée...) ainsi que des variations de l'intensité ou des profils spectraux de la sonde et de la référence.

En effet les mesures du noir  $I^N(\lambda)$  et de la pompe seule  $I^F(\lambda)$  en présence de l'échantillon sont faites avant chaque mesure, respectivement pour éliminer du signal la lumière parasite et l'émission de l'échantillon. Une mesure consiste à balayer la ligne à retard sur la voie pompe et d'acquérir les spectres S et R pour chacune de ses positions. Chaque balayage de la ligne à retard constitue une acquisition. Tous les spectres d'une mesure sont issus de leurs moyennes sur 10 acquisitions. Ceci permet de minimiser l'influence des fluctuations du laser au cours du temps.

La variation de la densité optique en fonction du délai pompe-sonde  $\Delta t$  et de la longueur d'onde se calcule alors grâce à la formule suivante :

$$\begin{aligned} \Delta DO(\lambda, \Delta t) &= -\log_{10} \left( \frac{I^{S,P}(\lambda, \Delta t) - I^F(\lambda)}{I^{R,P}(\lambda) - I^F(\lambda)} \right) - \left( -\log_{10} \left( \frac{I^S(\lambda) - I^N(\lambda)}{I^R(\lambda, \Delta t) - I^N(\lambda)} \right) \right) \\ &= \log_{10} \left( \frac{I^{R,P}(\lambda) - I^F(\lambda)}{I^{S,P}(\lambda, \Delta t) - I^F(\lambda)} \right) + \log_{10} \left( \frac{I^S(\lambda) - I^N(\lambda)}{I^R(\lambda, \Delta t) - I^N(\lambda)} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta DO(\lambda, \Delta t) = \log_{10} \left( \frac{I^{R,P}(\lambda) - I^F(\lambda)}{I^{S,P}(\lambda, \Delta t) - I^F(\lambda)} \cdot \frac{I^S(\lambda) - I^N(\lambda)}{I^R(\lambda, \Delta t) - I^N(\lambda)} \right)} \quad [20]$$

Avec :

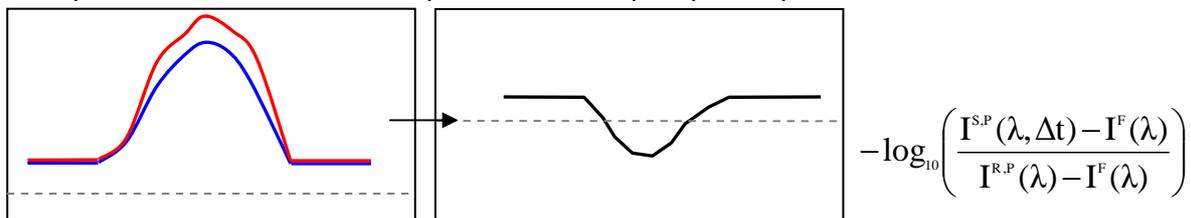
- $I^{S,P}(\lambda)$  : l'intensité du spectre du faisceau sonde en présence de la pompe
- $I^{R,P}(\lambda)$  : l'intensité du spectre du faisceau de référence en présence de la pompe
- $I^S(\lambda)$  : l'intensité du spectre du faisceau sonde en l'absence de la pompe
- $I^R(\lambda)$  : l'intensité du spectre du faisceau de référence en l'absence de la pompe

Nous présentons ci après une illustration expliquant les différentes corrections apportées au signal :

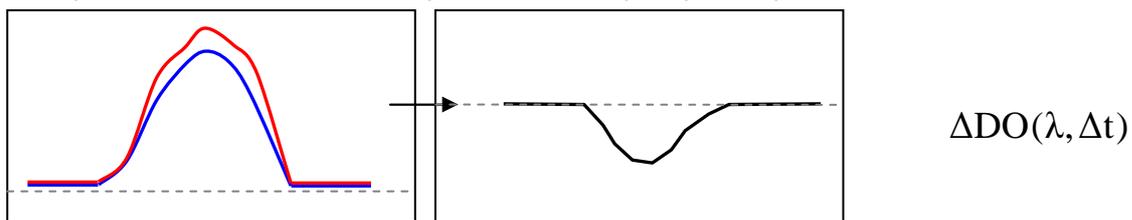
- Spectres  $I^S - I^N$  et  $I^R - I^N$  en l'absence de la pompe :



- Spectres  $I^{S,P} - I^F$  et  $I^{R,P} - I^F$  en présence de la pompe et après le zéro sans la correction du noir :



- Spectres  $I^{S,P} - I^F$  et  $I^{R,P} - I^F$  en présence de la pompe et après le zéro avec les corrections  $I^F$  et  $I^N$  :

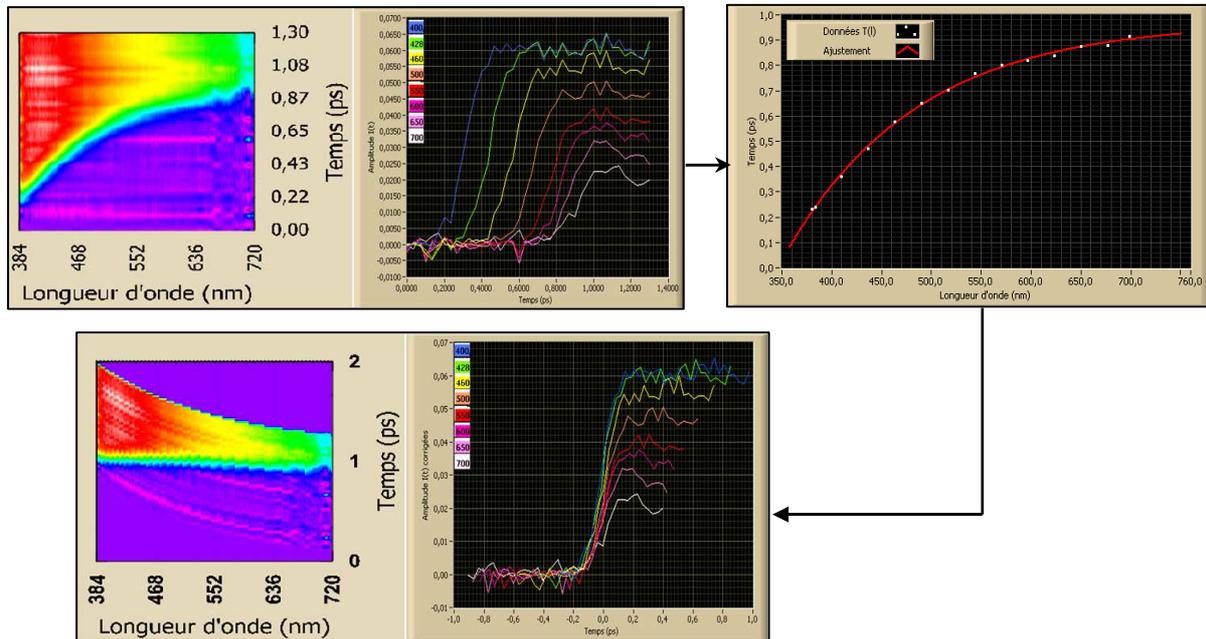


Par ailleurs, la sonde présente un spectre large. Sa propagation à travers les différents éléments optiques est suffisante pour induire une dispersion de la vitesse de groupe du continuum. Ceci a pour conséquence de déformer le signal aux temps courts.

Il faut impérativement corriger ce phénomène, on voit en effet que la dispersion induit un retard d'environ 600 fs entre 380 nm et 720 nm dans l'exemple illustré sur la *figure 27*.

On peut mettre en évidence cette dispersion par la mesure de l'absorption transitoire femtoseconde d'une lame de microscope. En ajustant cette dispersion par une loi exponentielle, on peut alors déterminer le zéro de chaque longueur d'onde et ainsi corriger tous les spectres.

La *figure 27* montre la comparaison des résultats obtenus avant et après la correction grâce à un programme LabView (*Annexe 2*) que j'ai réalisé:



**figure 27** : Correction de la dispersion de la vitesse de groupe du supercontinuum.

### 3.3.2. Spectroscopie par comptage de photon.

Dans le montage de spectroscopie par comptage de photon du LFP (P. Hébert et al., (47)) (D.V. O'Connor et al., (48)), la source d'excitation est un laser femtoseconde Ti:Saphire pompé par 5 lasers continus modèle JADE (527 nm, 220 ns, 20 W, 1KHz). Le faisceau de sortie à 800 nm a une puissance de 1,7 W en mode bloqué avec une fréquence de 76 MHz.

Pour l'excitation on utilise la 2<sup>ème</sup> harmonique (400 nm) ou la 3<sup>ème</sup> harmonique (267 nm). La seconde harmonique est générée dans une lame de 0,5mm de cristal de type IBBO. En focalisant avec une lentille de focale 40 mm, le faisceau doublé transmis (30%) de 400 nm produit une puissance d'environ 500 mW à 76 MHz. La 3<sup>ème</sup> harmonique est quant à elle aussi générée dans une lame de cristal en IBBO de 0,5mm par la somme du fondamental avec l'harmonique 400 nm. On récupère 15% du faisceau à la sortie. On peut avoir jusqu'à 85 mW à 76 MHz. Le fondamental à 800 nm est polarisé horizontalement, alors que les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> harmoniques sont polarisées verticalement.

L'échantillon se trouve dans une cellule en quartz suprasil de 10mm. La fluorescence est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un petit monochromateur  $f=0,25$  m par deux miroirs paraboliques hors-axes. Le monochromateur HR250 (Jobin-Yvon) est équipé d'un réseau de 600 traits/mm. La dispersion est de 6 nm/mm autour d'une longueur d'onde de 300 nm.

Un filtre (Schott WG 295) et un prisme (Glan Thomson) sont placés devant le monochromateur à l'entrée des fentes d'entrée dans cet ordre pour respectivement bloquer la lumière d'excitation diffusée et sélectionner la polarisation verticale de la luminescence.

Le détecteur refroidi à 5°C est une galette à micro-canaux (R1564 U Hamamatsu) permettant une fonction réponse instrumentale d'environ 50 ps.

La polarisation parallèle et la polarisation perpendiculaire sont mesurées en contrôlant la polarisation de l'excitation par le biais d'une lame demi onde  $\lambda/2$ . L'orientation est contrôlée par le système de rotation OWIS DMT40/SM24 qui est piloté par l'intermédiaire d'une carte SM32.

Ce montage de comptage de photon unique corrélé en temps utilise une carte Becker & Hickl GmbH SPC630. La carte TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) permet de mesurer le temps entre le laser et le premier photon de fluorescence. La statistique sur cette mesure permet de faire un histogramme. Le pilotage est réalisé par un programme LabView conçu au Laboratoire Francis Perrin (LFP).

# **Chapitre 4**

## **Elaboration et purification des nanoparticules d'or**



## 4. Elaboration et purification des nanoparticules d'or

Dans ce travail, la synthèse et la fonctionnalisation des échantillons ont été effectuées au Laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique (CNRS, UMR 7653) dirigé par Pascal Le Floch. Nous avons particulièrement collaboré avec Guilhem Mora (49) et plus récemment avec Aurélie Escalle, doctorants conseillés par Nicolas Mézailles pour ce qui concerne ce travail.

Avant de décrire la méthode originale utilisée pour synthétiser les solutions colloïdales de nanoparticules d'or fonctionnalisées, nous allons faire une brève revue des principales méthodes de synthèse en phase liquide.

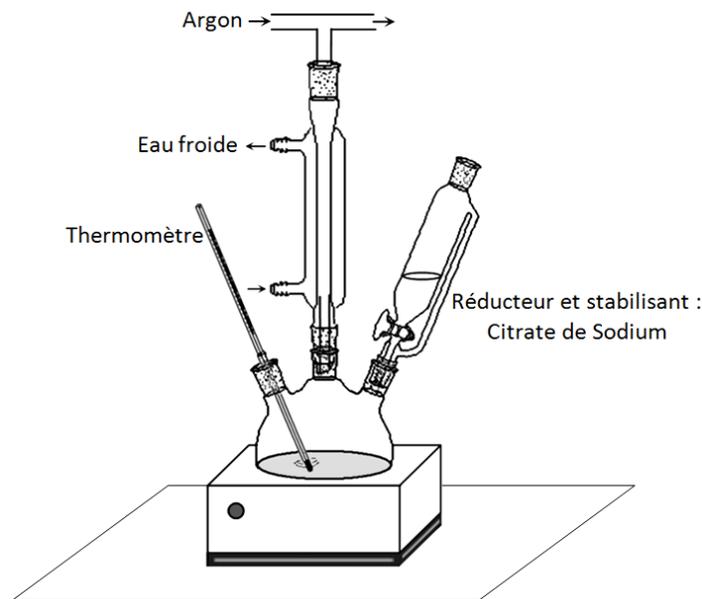
### 4.1. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'or en phase liquide

Le principe général de la synthèse des nanoparticules d'or est la réduction d'un sel d'or de degré d'oxydation III dans un milieu aqueux ou biphasique en présence d'un stabilisateur. Une fois les ions d'or III réduits en  $Au^0$  sous l'action d'un réducteur chimique, les ions réduits vont avoir tendance à s'agréger pour former des nanoparticules. Si aucun ligand efficace n'est présent dans le milieu, alors cette agrégation continue jusqu'à précipitation d'or métallique. Le contrôle de l'agrégation peut être effectué grâce à plusieurs paramètres : la quantité et les propriétés des agents réducteurs et stabilisants ainsi que la vitesse d'agitation, la concentration ou encore la rapidité d'addition du réducteur. Principalement, La cinétique de réduction dépend de la nature du réducteur ainsi que de sa concentration mais aussi de la nature et de la quantité de ligand stabilisant les particules en croissance.

#### 4.1.1. Méthode de Turkevich

Une méthode couramment utilisée et la plus souvent citée dans la littérature pour synthétiser une solution colloïdale de nanoparticules d'or en milieu aqueux est la méthode de Turkevich (B.V. Enustun, (50)) (J. Turkevich, (51) (52)). John Turkevich a découvert cette méthode de synthèse en 1951.

Elle consiste à introduire dans un ballon de 850 ml d'eau distillée et bouillante et d'y ajouter une solution de 100 ml d'acide chlorhydrique HCl contenant 50 mg d'un complexe d'or  $HAuCl_4$ . Il faut ensuite chauffer jusqu'à ébullition. Une fois celle-ci atteinte, la réduction se fera grâce à l'ajout de 50 ml d'une solution à 1% de citrate de sodium, tout en remuant vigoureusement et en maintenant l'ébullition pendant au moins 30 minutes (*figure 28*). Les ions citrate en solution s'adsorbent à la surface des particules pour créer une couche chargée négativement. Ceci va introduire une répulsion électrostatique entre ces particules empêchant leur agrégation et donc permettre leur stabilisation.



**figure 28** : Schéma de principe de la méthode de Turkevich.

#### 4.1.2. La méthode de Brust

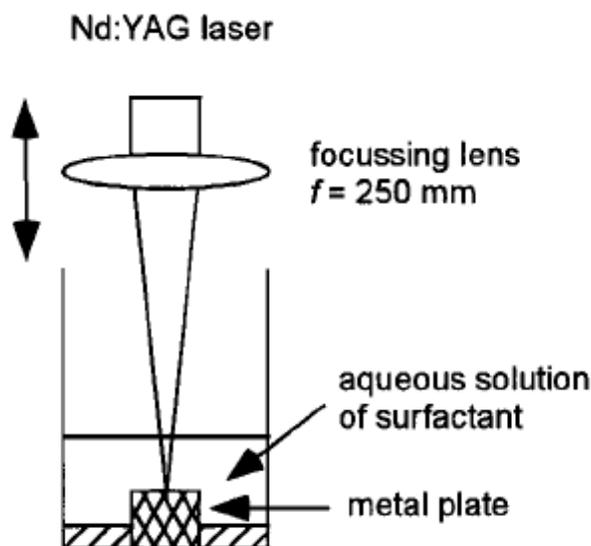
La méthode de Turkevich permet d'obtenir des colloïdes en milieu aqueux. Brust a découvert dans les années 90 une méthode pour synthétiser une solution colloïdale de nanoparticules d'or non pas en milieu aqueux mais en milieu organique (M. Brust et al., (53)).

La méthode consiste à faire réagir de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse avec une solution de bromure de tetraoctylammonium (TOAB) dans du toluène. Après une agitation d'environ 10 minutes, il faut ajouter le réducteur fort  $\text{NaBH}_4$ , la solution devient alors rouge foncée. Ce changement de couleur brusque lors de l'ajout du réducteur est une indication de la réduction très brutale et de la formation des nanoparticules. Le TOAB sert d'agent stabilisant et de catalyseur entre les deux phases lors de la réaction.

Après 24 heures d'agitation, il faut séparer les deux phases et laver la phase organique, une première fois avec de l'acide sulfurique dilué puis plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le TOAB n'étant pas un agent stabilisant fort, les particules ont tendance à s'agréger assez rapidement (environ deux semaines après la synthèse). Cependant, il est possible de stabiliser une telle solution en greffant par liaison covalente de longues chaînes alkyles par l'intermédiaire de groupements thiol à la surface des nanoparticules d'or.

#### 4.1.3. Ablation laser en phase aqueuse

Alors que les méthodes de Turkevich et Brust sont purement chimiques, la méthode de synthèse de colloïdes d'or en solution par ablation laser repose sur une technique physico-chimique. Elle consiste à focaliser un faisceau laser pulsé à travers une lentille sur un bloc de métal plongé dans une solution contenant un agent stabilisant. Le laser va alors ablater la surface du métal en éjectant des particules qui vont se retrouver stabilisées dans la solution grâce au surfactant (F. Mafune et al., (54)) (F. Mafune et al., (55)). La fluence du laser sera alors un paramètre supplémentaire pour contrôler la taille des particules. Une représentation du montage expérimental est présentée sur la *figure 29*.



**figure 29:** Illustration du schéma expérimental de la synthèse de nanoparticule d'or par ablation laser (F. Mafune et al., (54)).

Cette technique permet de suivre la formation des nanoparticules en mesurant l'apparition et l'évolution dans le temps de la bande plasmon visible dans le spectre d'absorption électronique de la solution, bande facilement repérable dans le visible. Cette méthode s'avère donc idéale pour étudier la dynamique de formation des nanoparticules dans un milieu liquide.

Une évolution très récente de cette méthode proposée par (S. Dadras et al., (56)) consiste à combiner l'irradiation laser avec des ultrasons.

#### 4.1.4. Méthode radiolytique

La méthode radiolytique (J. Belloni et al., (57)) permet de former des particules par la réduction du précurseur ionique d'un métal en l'irradiation avec un rayonnement électromagnétique. Par cette méthode on peut contrôler la taille des particules formées en optimisant l'intensité du faisceau et la concentration ionique en solution. Plus le taux d'irradiation est élevée, plus les particules formées seront petites (J. Belloni et al., (58)). Des nanoparticules d'or d'une taille inférieure à 5 nm ont été synthétisées et optimisées pour la catalyse par cette méthode (J. Belloni et al., (59)) (M.O. Delcourt et al., (60)) (E. Amouyal et al., (61)). De la même manière de nombreuses particules métalliques, en particulier de platine, ont été synthétisées par cette méthode et ont montrés des propriétés catalytique pour la production d'hydrogène (E. Amouyal et al., (61 - 64)).

#### Conclusion :

Ces méthodes permettent toutes de synthétiser des nanoparticules d'or en solution. Les nanoparticules ainsi formées sont stabilisées par des composés comme les ions citrate dans la méthode de Turkevich et le bromure de tetraoctylammonium (TOAB) pour la méthode de Brust. On peut désigner ces agents comme des éléments « neutres » car ils ne jouent aucun autre rôle que celui de stabilisant. Ces méthodes de synthèse sont donc intéressantes quand il s'agit d'étudier les caractéristiques des nanoparticules d'or seules.

Cependant, il s'avère très important de fixer des molécules spécifiques à la surface des nanoparticules pour certaines applications comme par exemple la destruction de cellules cancéreuses (N.P. Praetorius et al., (65)). Ces molécules spécifiques à la reconnaissance de telles cellules vont permettre de fonctionnaliser les nanoparticules d'or tout en les stabilisant. En venant fixer à leur surface une molécule de ce type, il est alors possible d'acheminer de manière ciblée les nanoparticules d'or dans le corps d'un être vivant. Une fois les nanoparticules fixées à la surface des cellules malades, l'irradiation par la lumière de leur bande plasmon peut conduire à la destruction des cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines avoisinantes.

Il existe beaucoup d'autres champs d'application où il est très intéressant de fixer des molécules avec des fonctions bien particulières à la surface de nanoparticules et d'étudier leur interaction (sondes pour l'imagerie, marquage de cellules vivantes...). On comprend alors pourquoi de nombreux groupes de recherche s'intéressent à la fonctionnalisation des nanoparticules d'or, que ce soit pour des raisons purement théoriques (66 – 71) ou d'applications plus concrètes (72 – 76).

## 4.2. Fonctionnalisation des nanoparticules d'or

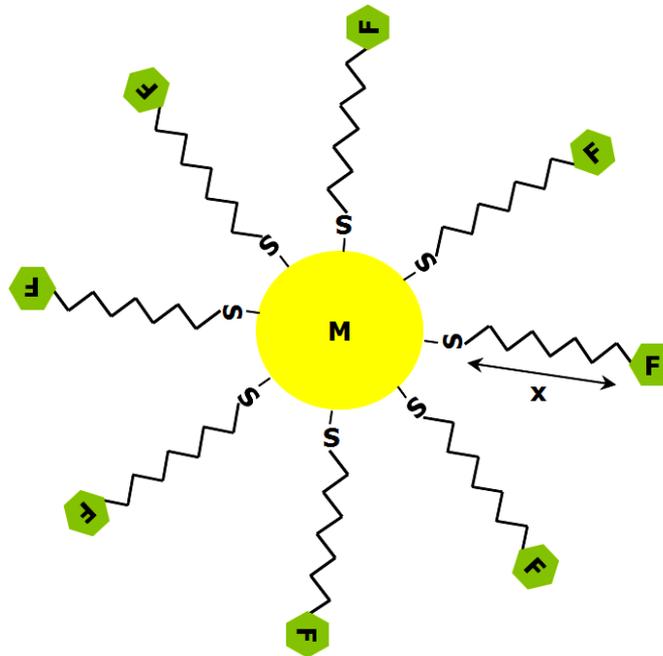
Nous cherchons à étudier les interactions entre une nanoparticule métallique et un ligand fluorescent directement adsorbé à sa surface par l'intermédiaire de liaison de coordination phosphore - or. Mais il existe différentes façons de fonctionnaliser une nanoparticule. Il est donc important de définir les différents types de fonctionnalisation possibles.

Parmi les systèmes visant à étudier l'interaction ligand – métal dans une nanoparticule, il existe dans la littérature une multitude de fonctionnalisations possibles suivant les études menées ainsi que les applications envisagées. Les techniques permettant d'étudier ces interactions étant principalement des procédés optiques : spectroscopies diverses, techniques laser pompe sonde... les ligands choisis sont souvent des molécules fluorescentes. Malgré cette multitude de systèmes, on peut cependant les classer en deux groupes : la fonctionnalisation par un chromophore peut se faire soit par le greffage covalent d'une chaîne, alkyle par exemple, portant à son autre extrémité le chromophore ou alors par adsorption directe du chromophore à la surface du métal.

### 4.2.1. Fonctionnalisation par l'intermédiaire d'une chaîne

La fonctionnalisation d'une nanoparticule métallique par un chromophore à l'extrémité d'une chaîne carbonée est le type de fonctionnalisation le plus fréquent. Le plus souvent il s'agit d'une chaîne alkyle fixée par l'intermédiaire d'une fonction thiol ou citrate (*figure 30*).

En faisant varier la longueur de la chaîne, ce type de fonctionnalisation permet d'étudier la luminescence du ligand en fonction de la distance entre le chromophore et la surface de la nanoparticule. On peut se référer à ce sujet au travail de G. Battistini et al. (77) ainsi qu'aux travaux de B. I. Ipe et al. (78) et ceux de T. Wang et al. (79).



**figure 30:** Schéma d'une NP fonctionnalisée par des ligands fluorescents par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle.

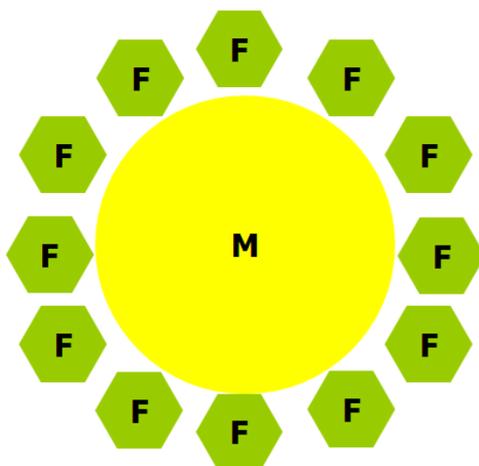
Une étude un peu plus originale sur ce même type de système est celui de Jennings et al. qui étudient l'émission d'un ligand fluorescent greffé à la surface de l'or par l'intermédiaire de brins d'ADN de longueurs différentes (T.L. Jennings et al., (80)).

Toutes les publications citées précédemment mettent en évidence la dépendance de la désactivation du chromophore en fonction de sa distance avec la surface du cœur métallique de la nanoparticule. Ces travaux permettent de constater que plus le chromophore est proche de la surface plus sa désactivation est importante car le couplage entre le chromophore et la nanoparticule augmente. Ceci favorise la désactivation non radiative du chromophore par des transferts rapide vers le métal (J.I. Gersten, (70)). Mais qu'en est-il d'un chromophore directement fixé à la surface de la nanoparticule?

#### 4.2.2. Fonctionnalisation directe du chromophore à la surface du métal

Une autre manière, moins courante que la précédente, de fonctionnaliser le cœur métallique de la nanoparticule est de placer le chromophore directement à sa surface (*figure 31*). Dans ce cas, les effets d'interaction entre les deux entités sont maximisés puisqu'il n'existe plus d'intermédiaire entre le chromophore et la surface.

Dans ce travail qui avait pour but l'étude des interactions entre le cœur métallique de la nanoparticule et le fluorophore, nous nous sommes intéressés au cas peu fréquent où le chromophore est directement adsorbé à la surface du métal par une liaison via un/des atome(s) de phosphore.



**figure 31:** Schéma d'une NP fonctionnalisée par des chromophores directement à la surface.

Il existe dans la littérature des études d'interactions directes entre le chromophore et la surface du métal. Nous pouvons nous référer au travail de F. Cannone et al. à Milan par exemple (F. Cannone et al., (81)). F. Cannone et son équipe ont étudié la désactivation d'un dérivé de la fluoresceine à la surface d'une nanoparticule d'or en fonction du diamètre des nanoparticules. Ils ont observé une désactivation de la fluorescence du chromophore à la surface de la nanoparticule. Ce phénomène s'explique par un fort couplage entre les niveaux électroniques vibrationnels du fluorophore et la structure plasmonique de la nanoparticule métallique. Nous pouvons aussi citer une étude similaire sur la désactivation de la lissamine à la surface de l'or en fonction du diamètre de la nanoparticule. Elle a été menée par E. Dulkeith de Munich. Dans cette étude, le rendement du ligand luminescent chute de 33% à 0,07% quand la lissamine est complexée sur la nanoparticule d'or (E. Dulkeith, (82)).

Ces deux publications mettent en évidence une désactivation quasi-totale du chromophore à la surface du métal et soulèvent la problématique de l'état de pureté du ligand libre (i.e. non complexé) des solutions colloïdales de nanoparticules fonctionnalisées. En effet, il est important de connaître la purification des solutions pour interpréter les résultats obtenus des rendements quantiques d'émission.

En conclusion, suivant la synthèse et la fonctionnalisation choisie ainsi que la qualité de la purification, les applications et les études qui pourront être menées sur les échantillons synthétisés seront différentes. Pour une étude quantitative de qualité sur l'émission des nanoparticules, il sera important d'avoir des échantillons très purs afin que l'émission du ligand non complexé ne gêne pas les mesures sur les nanoparticules.

Nous allons décrire dans la partie qui suit la synthèse et la fonctionnalisation choisie ainsi que le procédé de purification pour notre étude sur la luminescence des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des chromophores phosphorés.

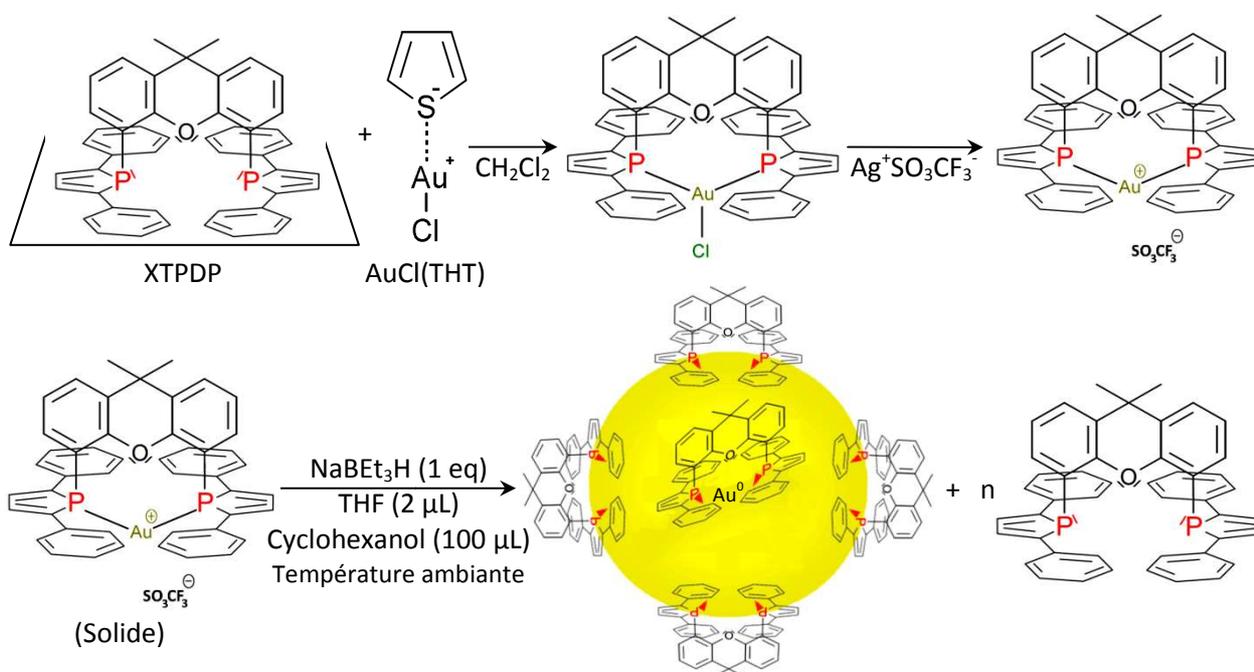
### 4.3. Synthèse des nanoparticules fonctionnalisées Au\_TPP et Au\_XTPDP.

#### 4.3.1. Synthèse et fonctionnalisation

Nous avons utilisé la même méthode de synthèse et de fonctionnalisation pour les NP d'or Au\_TPP et Au\_XTPDP. Nous illustrerons cette méthode essentiellement dans le cas de Au\_XTPDP.

La synthèse utilisée dans ce travail est nouvelle et originale par rapport à ce qu'on peut trouver dans la littérature. En effet, au lieu d'exploiter un complexe d'or III comme nous l'avons précédemment mentionné, on a utilisé un complexe d'or I qui est réduit par un réducteur fort en présence du ligand et le tout à température ambiante. Ceci facilite la synthèse. De cette manière, lors de l'ajout du réducteur, l'or  $Au^I$  se transforme en or métallique  $Au^0$  et s'agrège. Le ligand va stabiliser les agrégats ce qui stoppe leur croissance (G. Mora, (49)). Dans ce processus le ligand se fixe directement à la surface de l'or. Ceci va nous permettre d'étudier les interactions entre le chromophore et le métal.

La synthèse des NP se fait en deux étapes : la préparation du complexe or-ligand puis la formation des nanoparticules. Plus précisément, le complexe est formé dans du dichlorométhane par la réaction d'un sel d'or de degré d'oxydation I, le  $AuCl(THT)$ , où THT est le tetrahydrothiophène. On forme alors le complexe d'or  $AuXTPDP(SO_3CF_3)$  en y ajoutant un sel d'argent  $Ag(SO_3CF_3)$ . La forme solide (poudre) du complexe  $AuXTPDP(SO_3CF_3)$  va servir alors de précurseur pour synthétiser les nanoparticules. On place ce dernier sous une atmosphère d'azote à température ambiante en solution dans du THF sous agitation. On ajoute 100  $\mu L$  de cyclohexanol  $C_6H_{11}OH$  puis 20  $\mu L$  d'un réducteur fort le  $NaBEt_3H$  (hydrure de bore). Ce dernier va réduire le complexe d'or I en  $Au^0$  puis former les nanoparticules (figure 32).



**figure 32 :** Synthèse des nanoparticules d'or.

Lors de l'ajout du réducteur, la solution vire instantanément au noir / bordeaux très foncé. Ce qui confirme la formation des nanoparticules. On laisse l'agitation pendant environ 5 heures pour que la réduction de l'or I en or 0 soit effective c'est-à-dire pour atteindre l'état thermodynamique de ce système.

Suite à cela, on réalise une évaporation sous vide. Le solvant est ainsi éliminé du mélange par évaporation. Le solide noir / bordeaux très foncé restant sur les parois est dissout dans du dichlorométhane.

La solution ainsi obtenue est alors rincée à l'eau distillée pour éliminer les résidus de synthèse car ces derniers sont solubles dans l'eau alors que les NP ne le sont pas. L'ajout d'eau distillée crée deux phases dans la solution. Grâce à une ampoule à décanter on peut alors procéder à plusieurs lavages de la solution. Le réducteur utilisé, le  $\text{NaBEt}_3\text{H}$ , est ainsi éliminé car il est insoluble dans le dichlorométhane.

La solution préparée contient les NP d'or fonctionnalisées. On peut noter la présence de ligand libre à cette étape de la synthèse. L'étape suivante va donc consister à purifier cette solution.

#### 4.3.2. Purification : élimination du ligand libre en solution

L'étape de purification est très importante. En effet, on cherche à étudier les interactions du ligand avec le cœur métallique de la nanoparticule. Le ligand étant très fluorescent, si la solution de nanoparticules contient du ligand libre (i.e. non complexé avec les nanoparticules d'or) lors de l'étude de la luminescence, l'émission du ligand libre risque d'interférer avec celle des nanoparticules fonctionnalisées et voire même la masquer comme nous le montrerons dans le chapitre 5.

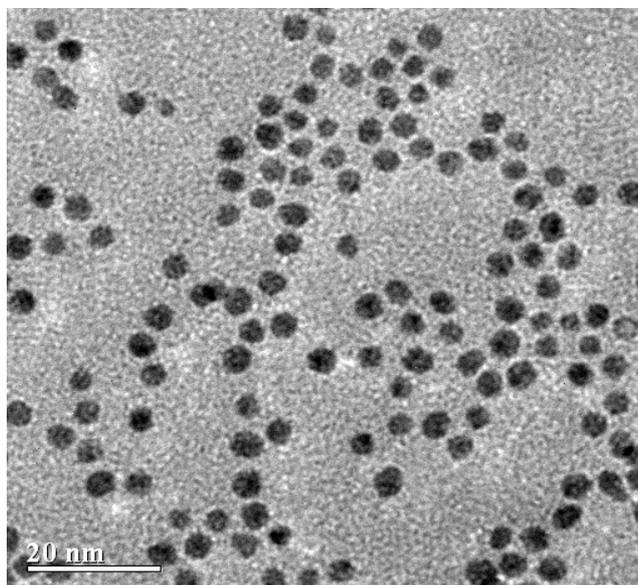
Dans un premier temps nous avons cherché à purifier la solution en essayant de trouver un solvant dans lequel l'un des composés serait plus soluble. Suite à de nombreux tests, aucun solvant organique n'a donné de résultats concluants. Le taux de ligand libre résiduel, bien que faible, était suffisant pour entièrement masquer la luminescence éventuelle des nanoparticules. En effet, alors que le spectre RMN du phosphore sur la solution ainsi purifiée indiquait l'absence de ligand libre, le spectre de luminescence montrait une émission identique au ligand libre seul.

Finalement, la seule méthode de purification qui a bien fonctionné a été la centrifugation. Le mode opératoire est le suivant : on centrifuge la solution puis on récupère le solide qui s'est déposé au fond du tube. On le re-dissout dans du DCM. La nouvelle solution est à son tour centrifugée. Cette opération est effectuée quatre fois. On obtient, lors de la re-dissolution du solide obtenu dans le DCM, une solution de nanoparticules d'or fonctionnalisées par le ligand XTPDP exempte de ligand libre. Ceci est confirmé par les spectres d'émission et d'excitation obtenus sur la solution finale (voir chapitre 5, *figure 49*).

En effet, l'émission des nanoparticules (en bleu sur la *figure 49*) est déplacée de 48 nm vers la partie rouge du spectre par rapport à l'émission du ligand libre. Le spectre d'excitation au maximum d'émission des nanoparticules étant identique au spectre d'absorption de ces dernières nous confirme que l'émission mesurée sur la solution contenant les nanoparticules vient bien de la structure  $\text{Au\_XTPDP}$ . Ces spectres prouvent que la purification est effective puisqu'on ne retrouve plus aucune trace de l'émission du ligand libre dans les signaux mesurés.

## 4.3.3. Caractérisation des nanoparticules par imagerie TEM et analyse EDX

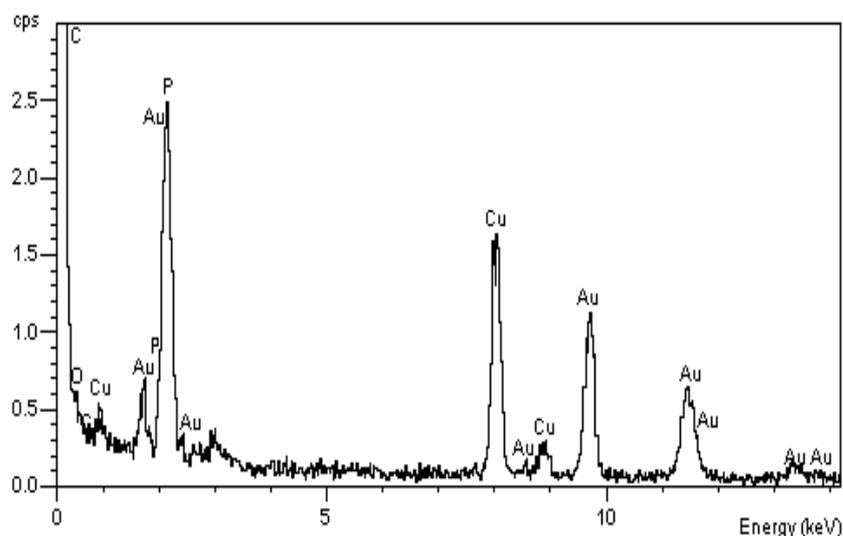
Les images de microscopie électronique TEM des NP fonctionnalisées pures Au\_XTPDP sont présentées dans la *figure 33*.



*figure 33*: Image de microscopie TEM des NP pures.

Elles montrent que les NP sont sphériques, monodisperses et d'une taille de  $3,8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$  de diamètre.

Pour vérifier la pureté de la solution, hormis la présence de ligand libre, nous avons effectué une analyse EDX sur ces NP. Cette technique présentée dans le Chapitre 3 consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau d'électrons dans un microscope électronique à transmission, puis à détecter les rayons X émis lors de la désactivation des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Ces émissions étant caractéristiques de ces derniers, nous pouvons alors caractériser les espèces chimiques présentes. La *figure 34* présente le spectre obtenu par analyse EDX. Il faut préciser que ce spectre EDX est non-quantitatif.



*figure 34* : Analyse EDX des NP : Au\_XTPDP.

Ce spectre montre que la grille comporte - outre la présence de cuivre et de carbone (en partie) provenant du porte échantillon - de l'or, du phosphore, de l'oxygène et aussi du carbone. Ces éléments proviennent respectivement du cœur de la NP fonctionnalisée pour l'or et du ligand qui le fonctionnalise pour l'oxygène, le phosphore ainsi que le carbone. L'absence de tout autre élément provenant d'origine diverse comme des résidus de synthèse, des impuretés extérieures confirme la grande pureté de l'échantillon. Ceci montre que nous avons réussi à obtenir des NP extrêmement pures, ce qui est très peu mentionné dans la littérature (E. Dulkeith, (82)). En général, il reste toujours des résidus de synthèse très difficile à éliminer ce que beaucoup d'articles scientifiques oublient de signaler. Ici on arrive à ce niveau de pureté grâce à la méthode de synthèse choisie à savoir la réduction d'un sel d'or I ( $Au^I$ ) et non d'un sel d'or III ( $Au^{III}$ ).

### **Conclusion :**

L'obtention de NP pures d'un point de vue photophysique, résulte d'une fructueuse collaboration avec le DCPH. Cela a nécessité de nombreux allers-retours entre les 2 laboratoires, essentiellement pour la synthèse, la purification et la caractérisation spectroscopique et photophysique, ce qui représente beaucoup de travail en commun.

Ces nanoparticules ont été synthétisées par une nouvelle méthode, et nous avons montré qu'elles sont pures, exemptes de ligand libre et aussi de tout intermédiaire réactionnel. En effet, la RMN n'étant pas une méthode de caractérisation garantissant une pureté supérieure à 99%, nous avons testé la pureté de nos échantillons par une technique très sensible, la spectrofluorimétrie. Et pour aller encore plus loin dans la vérification de la purification, nous avons eu recours à l'EDX pour confirmer l'absence d'impuretés venant de la synthèse. La caractérisation par microscopie TEM a montré que les nanoparticules ainsi synthétisées sont sphériques, homogènes et d'une taille de 3,8 nm de diamètre.

Nos échantillons étant purs du point de vue photophysique, nous pouvons donc aborder l'étude stationnaire des nanoparticules pour en déterminer les caractéristiques.

# **Chapitre 5**

## **Etudes Stationnaires**



## 5. Etudes Stationnaires

Une fois synthétisées et avant d'envisager les études photophysiques résolues en temps il est nécessaire de caractériser en forme et en taille ainsi que par leur signature spectrale les nanoparticules et il est absolument nécessaire de faire l'étude photophysique stationnaire (spectres d'émission, rendements quantiques d'émission...) non seulement des NP mais également des ligands organiques utilisés pour les fonctionnaliser.

Dans ce chapitre, nous traiterons donc uniquement de la caractérisation *stationnaire* des différents ligands et des colloïdes de NP d'or fonctionnalisées correspondantes. Les techniques utilisées sont la spectrophotométrie UV-VIS, la spectrofluorimétrie UV-VIS, la microscopie électronique à transmission et l'analyse EDX.

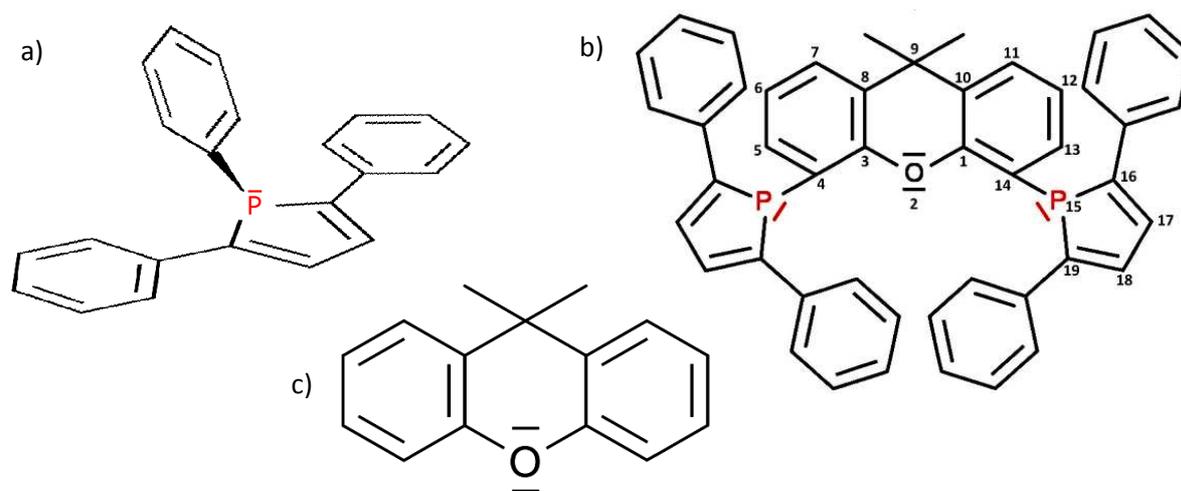
Nous verrons aussi comment nous avons utilisé les informations provenant de ces caractérisations stationnaires pour stabiliser et purifier les NP d'or du ligand libre en excès afin de rendre à ce travail toute future application possible.

### 5.1. Caractérisation stationnaire des ligands TPP et XTPDP

Les ligands utilisés sont le 1,2,5-triphénylphosphole (TPP) et son dérivé xanthénique (XTPDP) possédant deux fonctions phosphole (*figure 35*). Ce dernier est constitué par le 9,9'-diméthylxanthène (DMX) auquel sont accrochés deux 2,5-diphénylphospholes en position 4 et 5 qui imposent la quasi-planéité au squelette carboné du xanthène. La présence des deux atomes de phosphore pourrait permettre au XTPDP de mieux s'accrocher que le TPP à la surface d'un métal.

Comme nous le verrons plus loin, on a pu synthétiser des NP stables dans le temps en passant du ligand TPP au ligand XTPDP. Il est très important d'avoir des NP stables pour pouvoir les utiliser dans des applications futures.

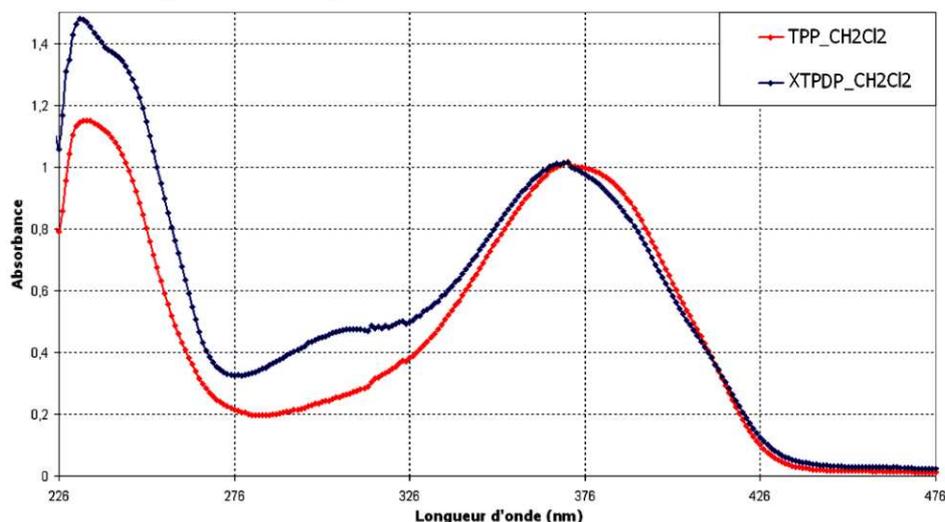
On peut noter que le XTPDP est une nouvelle molécule synthétisée pour la première fois au Laboratoire DCPH en 2007 (G. Mora et al., (83)). Par conséquent, ce travail constitue la première étude de l'absorption et de l'émission du XTPDP. Il est à noter, d'une manière plus générale, que les caractéristiques spectroscopiques des phospholes sont jusqu'à ce jour peu étudiées.



**figure 35:** a) 1,2,5-triphénylphosphole : TPP ; b) 9,9'-diméthyl-4,14-di(16,19-diphénylphosphol)xanthène : XTPDP ; c) 9,9'-diméthylxanthène.

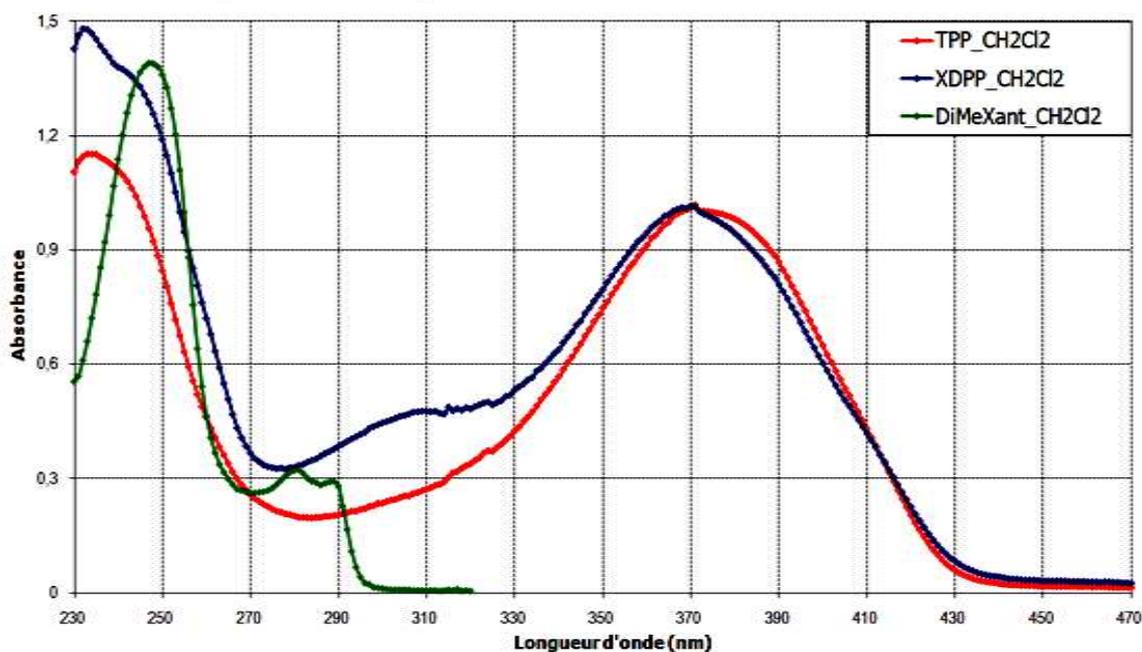
## 5.1.1. Absorption UV-Visible des ligands TPP et XTPDP

L'étude du TPP et du XTPDP par spectrophotométrie UV-VIS dans le dichlorométhane (DCM) montre un spectre d'absorption similaire avec deux bandes d'absorption à 234 nm et 371 nm attribuables aux groupes 2,5-diphénylphosphole. La seule différence notable entre les deux spectres obtenus est l'apparition d'un épaulement à 310 nm dans le spectre du XTPDP (*figure 36*). De plus, on peut remarquer une structuration de la bande à 234 nm dans le spectre d'absorption du XTPDP (*figure 36*), avec un épaulement à 240 nm.



**figure 36:** Spectre d'absorption des ligands TPP (en rouge) et XTPDP (en bleu) dans le DCM.

Ce qui différencie les deux molécules c'est la présence du 9,9'-diméthylxanthène (DMX) dans la structure du XTPDP. Pour tenter de comprendre l'origine des différences constatées entre les spectres du TPP et du XTPDP, nous avons comparé les spectres de TPP et XTPDP au spectre d'absorption du DMX (*figure 37*).



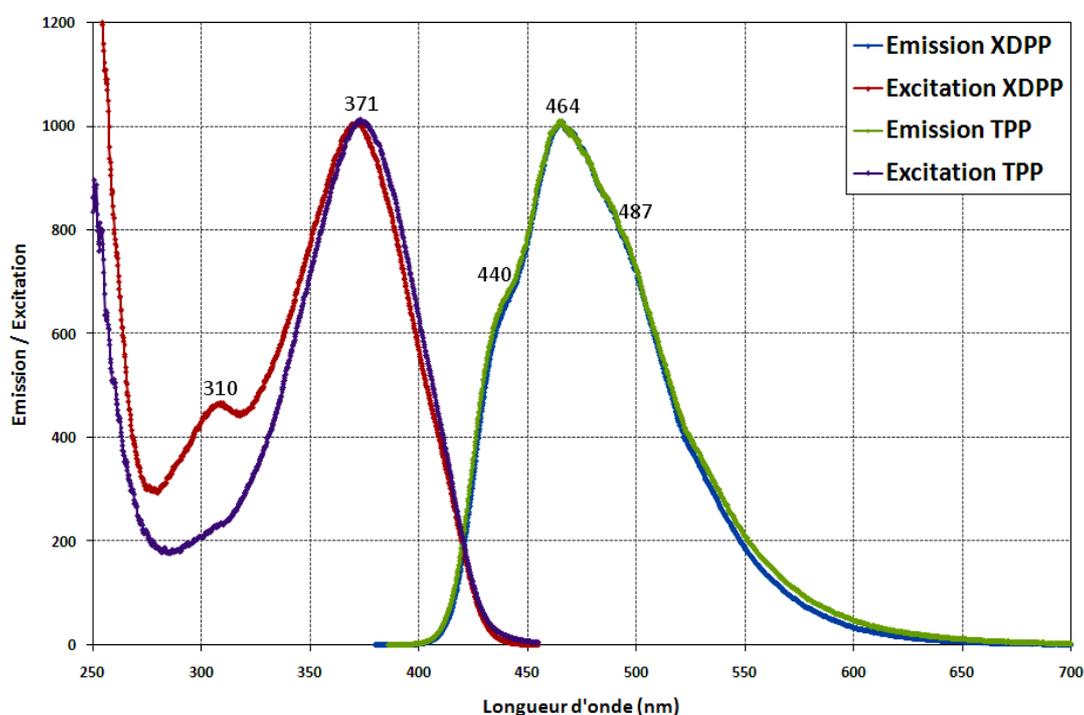
**figure 37:** Spectres d'absorption électroniques des ligands TPP et XTPDP comparés au spectre du DMX dans le DCM.

Le spectre du DMX dans le DCM montre dans la région UV une absorption entre 230 nm et 300 nm. Le spectre est constitué d'une bande de forte intensité à 248 nm ainsi que d'une bande moins intense et structurée avec deux maxima à 281 et 290 nm.

On peut alors raisonnablement penser que les différences constatées au niveau du spectre du XTPDP comparé à celui du TPP sont dues à la présence du squelette xanthénique dans la structure du XTPDP. En effet, l'épaule observé vers 310 nm dans le spectre du XTPDP proviendrait du déplacement d'environ 25 nm vers le rouge du spectre de la bande composée des deux maxima à 281 nm et 290 nm du 9,9'-diméthylxanthène (DMX). La présence de l'épaule de la bande présentant un maximum à 234 nm est due au déplacement vers le bleu de 8 nm du spectre du DMX.

### 5.1.2. Spectroscopie d'émission des ligands TPP et XTPDP

Les études de spectroscopie d'émission réalisées sur les ligands phospholes TPP et XTPDP dans le DCM ont montré une très forte fluorescence de ces derniers.

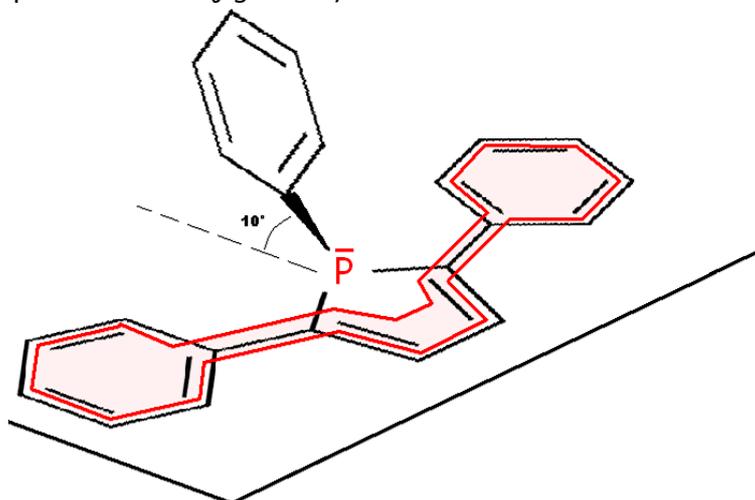


**figure 38** : Spectres d'émission normalisés des ligands TPP et XTPDP pour  $\lambda_{ex} = 370$  nm et leurs spectres d'excitation normalisés pour  $\lambda_{em} = 464$  nm.

Cependant, contrairement aux résultats sur la caractérisation par spectrophotométrie, les spectres d'émission des ligands TPP et XTPDP sont très similaires. En effet, on constate sur la *figure 38* que les émissions normalisées du XTPDP et du TPP se superposent. Cette émission est constituée d'une bande qui présente un maximum à 464 nm ainsi que deux épaulements à : 440 nm et 487 nm. Nous avons déterminé les rendements quantiques d'émission de ces deux ligands : TPP et XTPDP qui sont respectivement de 0,9 et 0,8 (*tableau 3*). Ces ligands sont donc très fluorescents. Il est à signaler que les spectres d'émission pour des longueurs d'ondes d'excitation à 234 nm et 310 nm donnent des spectres d'émissions identiques à la *figure 38*, il y a seulement l'amplitude des spectres qui change. De plus, sur cette même figure les spectres d'excitation obtenus pour le TPP et le

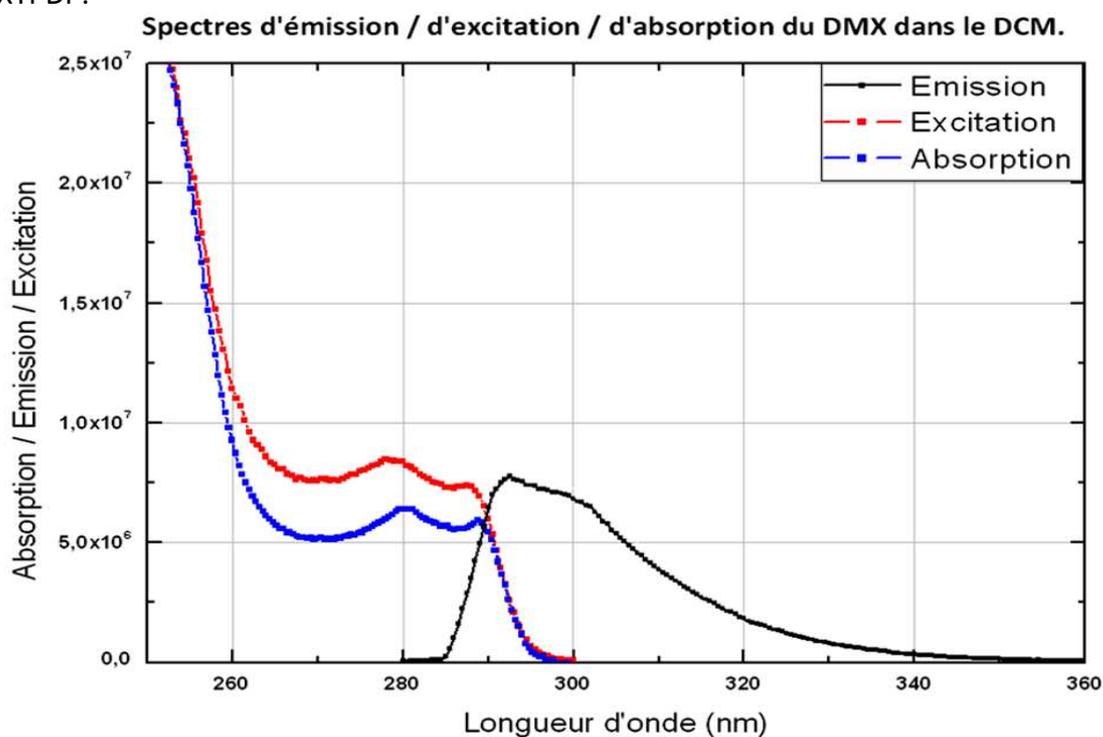
XTPDP avec  $\lambda_{an} = 464$  nm correspondent à leurs spectres d'absorptions respectifs présentés sur la *figure 37*. L'émission mesurée ici provient donc bien des composés TPT et XTPDP.

Le fait que la fluorescence de ces deux molécules soit identique laisse à penser que l'émission observée provient dans ces 2 molécules du couplage des doublets non-liants de la partie plane (W.P. Ozbirn et al., (84)) de la structure du TPP contenant le phosphole et les deux phényles en position 2 et 5 (*figure 39*).



**figure 39:** Structure spatiale du TPP et couplage des doublets électroniques non-liants.

La contribution du squelette xanthénique est négligeable par rapport à celle des groupes phosphole. C'est ce que nous avons vérifié en déterminant le spectre de fluorescence du DMX (*figure 40*) dans les mêmes conditions expérimentales que ceux de TPP et XTPDP.

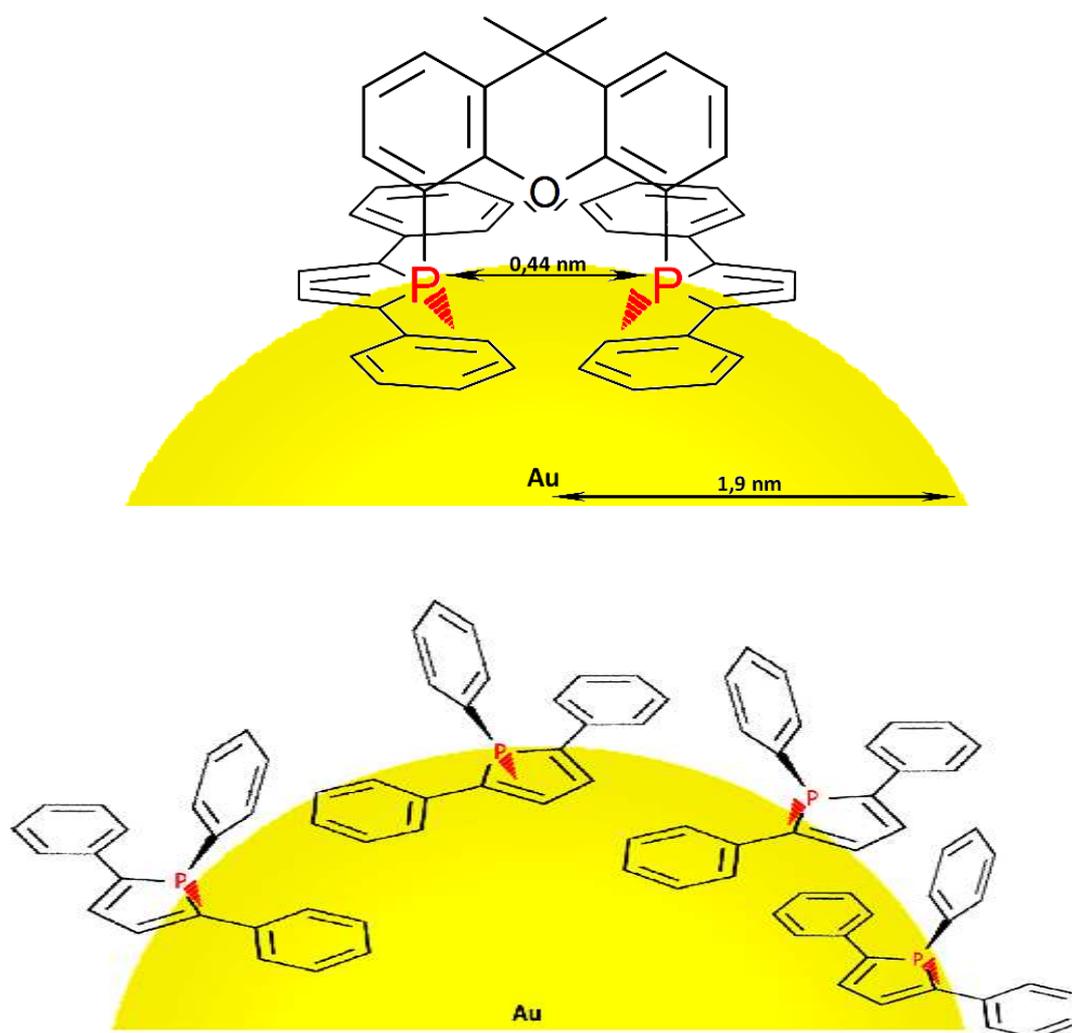


**figure 40:** Spectres (u.a.) d'absorption, d'émission et d'excitation du 9,9'-diméthylxanthène dans le dichlorométhane avec  $\lambda_{ex}=280$  nm.

En effet, on observe que la bande d'émission de fluorescence du DMX s'étend entre 295 et 360 nm alors que celle des ligands phosphole s'étend entre 400 nm et 650 nm (figure 38). La contribution du squelette xanthénique n'intervient donc pas dans l'émission du ligand XTPDP.

L'émission observée dans le XTPDP provient donc bien du couplage des doublets électroniques libres des phényles et du cycle phosphole coplanaires.

Par la suite, c'est à partir des deux ligands, TPP et XTPDP, que nous allons fonctionnaliser les nanoparticules d'or (figure 41). Cette fonctionnalisation se fait via le doublet électronique non-liant du phosphore car il présente un fort potentiel de conjugaison avec les métaux à l'état d'oxydation 0 (H. Perron et al., (85)).



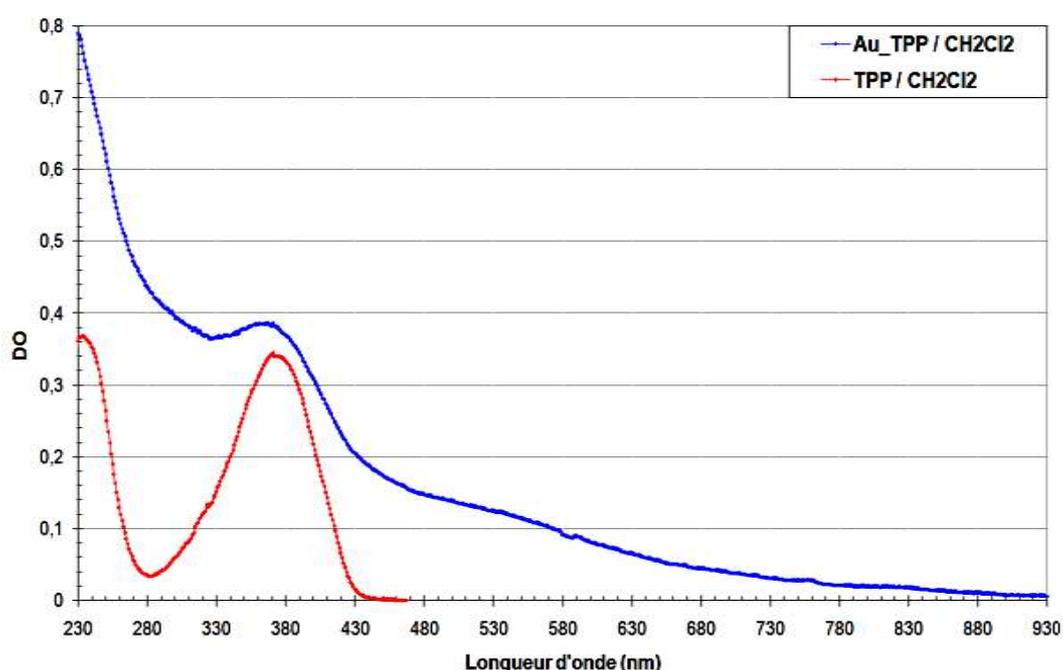
**figure 41** : Fonctionnalisation de nanoparticules d'or par le ligand XTPDP (schéma du haut) et par le ligand TPP (schéma du bas). Note : le schéma représentant la fonctionnalisation de l'or par le ligand XTPDP fait apparaître un ligand unique mais la particule d'or est fonctionnalisée par plusieurs ligands.

## 5.2. Caractérisation et stabilisation des NP d'or fonctionnalisées

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les nanoparticules de métaux nobles ont la particularité d'absorber dans le domaine visible du spectre. Cette bande d'absorption dite « bande plasmon » BP permet d'identifier les caractéristiques des nanoparticules. En fonction de la largeur et de la position de la BP, on peut en déduire des informations sur l'homogénéité et la taille des NP (P.N. Njoki et al., (26)).

### 5.2.1. Nanoparticules d'or fonctionnalisées par TPP : Au\_TPP

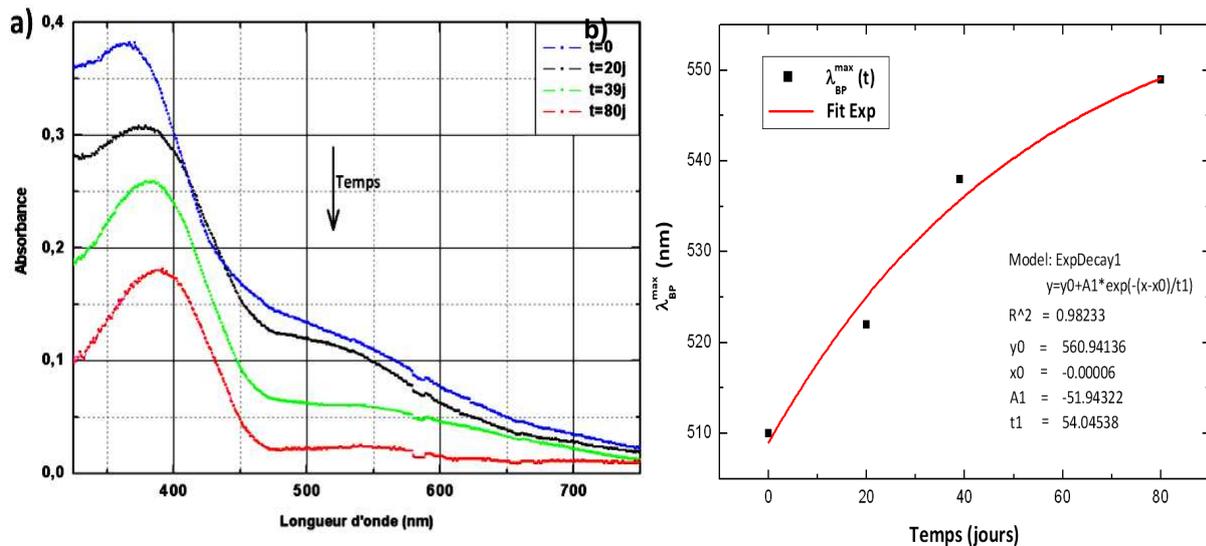
Pour l'or, la BP se situe dans la région visible du spectre, entre 500 et 600 nm (P.N. Njoki et al., (26)) (W. Haiss et al., (30)). La *figure 42* présente le spectre d'absorption des NP d'or fonctionnalisées par le ligand TPP dans le DCM comparée au spectre du ligand libre dans le même solvant. Sur le spectre des NP, on retrouve la bande principale du TPP (à 365 nm) déplacée de 6 nm vers le bleu du spectre. Ce décalage est attribuable à son interaction avec la surface de l'or. Vers 510 nm, on peut voir sur le spectre des NP l'apparition d'une bande large, non due à la diffusion: il s'agit de la BP caractéristique des NP d'or. Son maximum, aux alentours de 510 nm, nous laisse supposer que les NP synthétisées sont d'une taille inférieure à 5 nm (W. Haiss et al., (30)).



**figure 42:** Comparaison des spectres d'absorption du TPP et des NP Au\_TPP dans le DCM.

La stabilité de la forme et de la taille des NP d'or peut être facilement mise en évidence par la mesure de l'évolution de la bande plasmon au cours du temps, en d'autres termes par l'étude du vieillissement des NP. Toute évolution de cette bande traduit une évolution au niveau de la forme et/ou de la taille des particules.

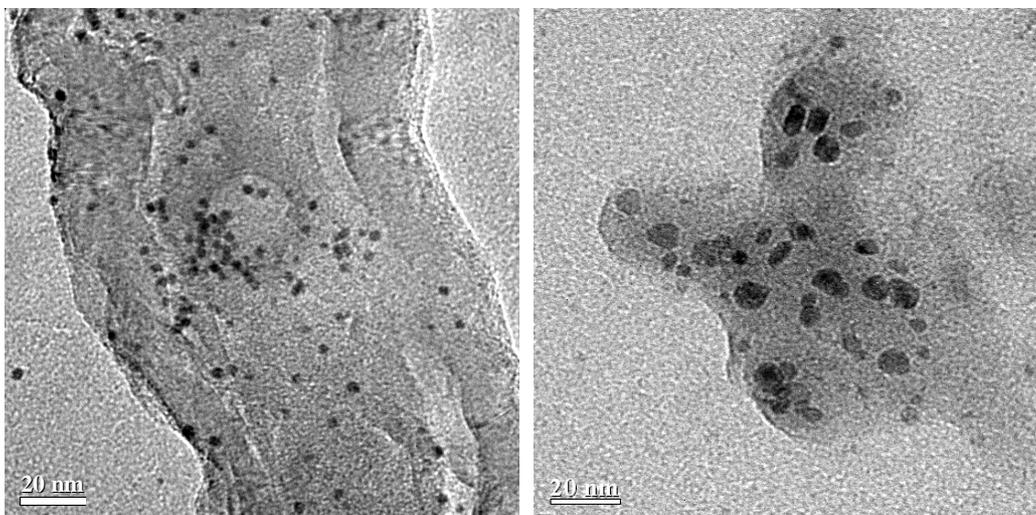
On peut voir ci-après (*figure 43*) l'évolution de la bande plasmon observée pour la solution colloïdale d'Au\_TPP sur une période de 80 jours.



**figure 43:** a) Spectres d'évolution dans le temps des NP d'or fonctionnalisées par le ligand TPP dans le DCM. b) Evolution temporelle de la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda^{max}$  d'absorption de la BP des NP d'or fonctionnalisées par le ligand TPP dans le DCM.

Il est clair que les NP d'or fonctionnalisées par le ligand TPP dans le DCM ne sont pas stables dans le temps. En effet, comme le montre la *figure 43 a)* et la *figure 43 b)* la position du maximum d'absorption de la BP des NP se déplace vers le rouge du spectre passant de 510 nm au moment de la synthèse à 550 nm au bout de 80 jours. Ceci traduit une croissance de la taille des NP d'environ 2 nm à 10nm. En parallèle du déplacement de la bande plasmon, sa largeur augmente. On peut donc en déduire que les NP d'Au\_TPP ont leur taille et/ou leur forme qui évoluent. Les NP se déforment (élargissement de la BP) et grossissent probablement par agrégation (déplacement du maximum de la BP vers le rouge). On peut aussi noter que le rapport entre l'intensité de la bande du ligand et la BP grandit. Ce qui signifie que le rapport entre le nombre de ligands libres par rapport au nombre de NP a augmenté. Il y a donc eu décrochage des ligands de la surface de l'or.

La *figure 44* présente une image TEM réalisée sur une grille de microscope trempée puis séchée pour laquelle le dépôt de NP : Au\_TPP a été fait environ 80 jours après la synthèse.



**figure 44:** Image TEM des NP : Au\_TPP (t = 0 j à gauche et t = 80 j à droite).

Cette figure montre que les NP : Au\_TPP se sont agrégées. On peut voir qu'elles ont des formes assez irrégulières faisant penser à des particules sphériques qui ont fusionné. Elles mesurent en moyenne 10 nm. Elles sont donc 5 fois plus volumineuses qu'au moment de leur synthèse (taille inférieure à 5 nm d'après la position de la BP).

Les NP d'or fonctionnalisées par le TPP en solution colloïdale dans le DCM ne sont donc pas stables dans le temps. Cette instabilité du TPP à la surface des particules d'or peut s'expliquer par des décrochements de surface du TPP ce qui favoriserait l'agrégation des nanoparticules d'or.

Or pour toute application, il est important de parvenir à synthétiser des NP fonctionnalisées temporellement stables, c'est pourquoi nous avons examiné un autre ligand très proche du TPP : le XTPDP. Ce dernier possède deux sites phosphore ce qui, on l'espère, va lui conférer une meilleure accroche à la surface des NP d'or.

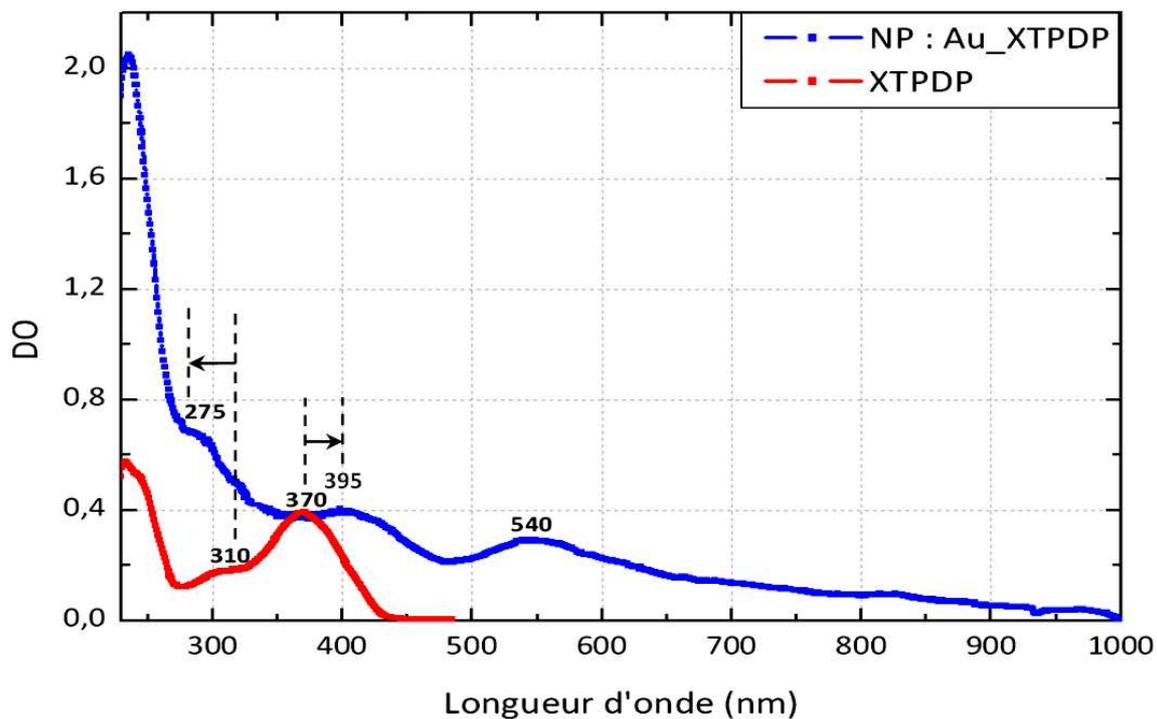
### 5.2.2. Nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP : Au\_XTPDP

Le XTPDP contient donc deux fonctions phosphore assemblées par un 9,9'-diméthylxanthène (DMX). Le choix du XTPDP est simple : après avoir constaté que la liaison phosphore-or par laquelle le TPP s'accroche à la surface de la nanoparticule n'est pas suffisamment stable, l'utilisation du XTPDP constitué de deux fonctions phosphore semble plus prometteur. Il devrait venir s'adsorber à la surface de l'or par l'intermédiaire des doublets électroniques libres des deux phosphores, ce qui devrait conférer à la NP une plus grande stabilité.

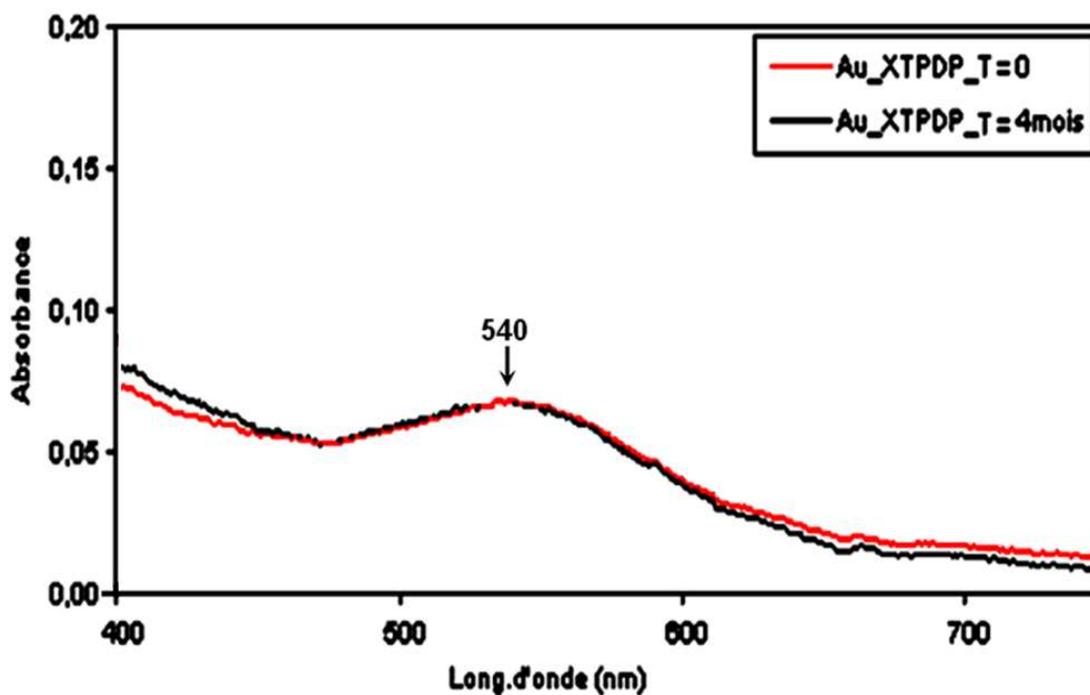
En effet, statistiquement, si un des deux sites d'accroche le constituant venait à se détacher, la molécule serait encore liée à la surface de l'or grâce au deuxième site phosphoré. Le XTPDP serait alors contraint de rester près de la surface ce qui lui laisserait le temps de reformer la liaison phosphore-or brisée avant que l'agrégation entre deux nanoparticules d'or ait lieu.

La *figure 45* présente le spectre d'absorption d'une solution colloïdale de nanoparticules Au\_XTPDP dans DCM. On y distingue plusieurs bandes à 234 nm, 290 nm, 395 nm et la nette apparition de la bande plasmon des nanoparticules d'or dans le visible à 540 nm. L'existence de cette bande ainsi que la comparaison du reste du spectre d'absorption avec celui du ligand XTPDP (*figure 45*) indiquent clairement une interaction entre le ligand organique et le métal. En effet, on observe un décalage des bandes d'absorption de 30 nm attribuables a priori au ligand.

Contrairement aux nanoparticules Au\_TPP, les spectres d'absorption des nanoparticules Au\_XTPDP déterminés à différentes dates sur un intervalle de temps de 4 mois ont montré une très grande stabilité de la bande plasmon en largeur et en position (*figure 46*).



**figure 45:** Comparaison des spectres d'absorption du ligand XTPDP et des nanoparticules Au\_XTPDP. Spectres normalisés à 0,4 au maximum de la bande principale d'absorption du ligand : 370 nm pour le XTPDP et 395 nm pour les NP.



**figure 46 :** Spectres d'évolution dans le temps des NP d'or fonctionnalisées par le ligand TPP dans le DCM sur 4 mois.

Ceci confirme que le ligand XTPDP s'accroche beaucoup mieux que le TPP à la surface des particules d'or. Cette stabilité a très certainement pour origine la double fixation du XTPDP par l'intermédiaire des doublets électroniques de ses deux atomes de phosphore à la surface de l'or comme nous l'avions pressenti précédemment.

### 5.2.3. Purification des NP d'or fonctionnalisées : Au\_XTPDP

Parallèlement à l'étude du vieillissement et de la stabilisation des NP, nous avons cherché à purifier les NP d'or afin d'éliminer les ligands libres qui n'ont pas réagi avec l'or au moment de la synthèse des NP. Ce ligand étant très fluorescent, il est nécessaire de l'éliminer si l'on veut étudier la luminescence des NP. Ce travail qui a nécessité de nombreux allers-retours entre la synthèse et la caractérisation a porté ses fruits.

Les nanoparticules Au\_TPP n'étant pas stables dans le temps, nous avons choisi d'examiner dans la partie qui suit les différentes étapes de la purification uniquement dans le cas des NP d'or fonctionnalisées par le XTPDP.

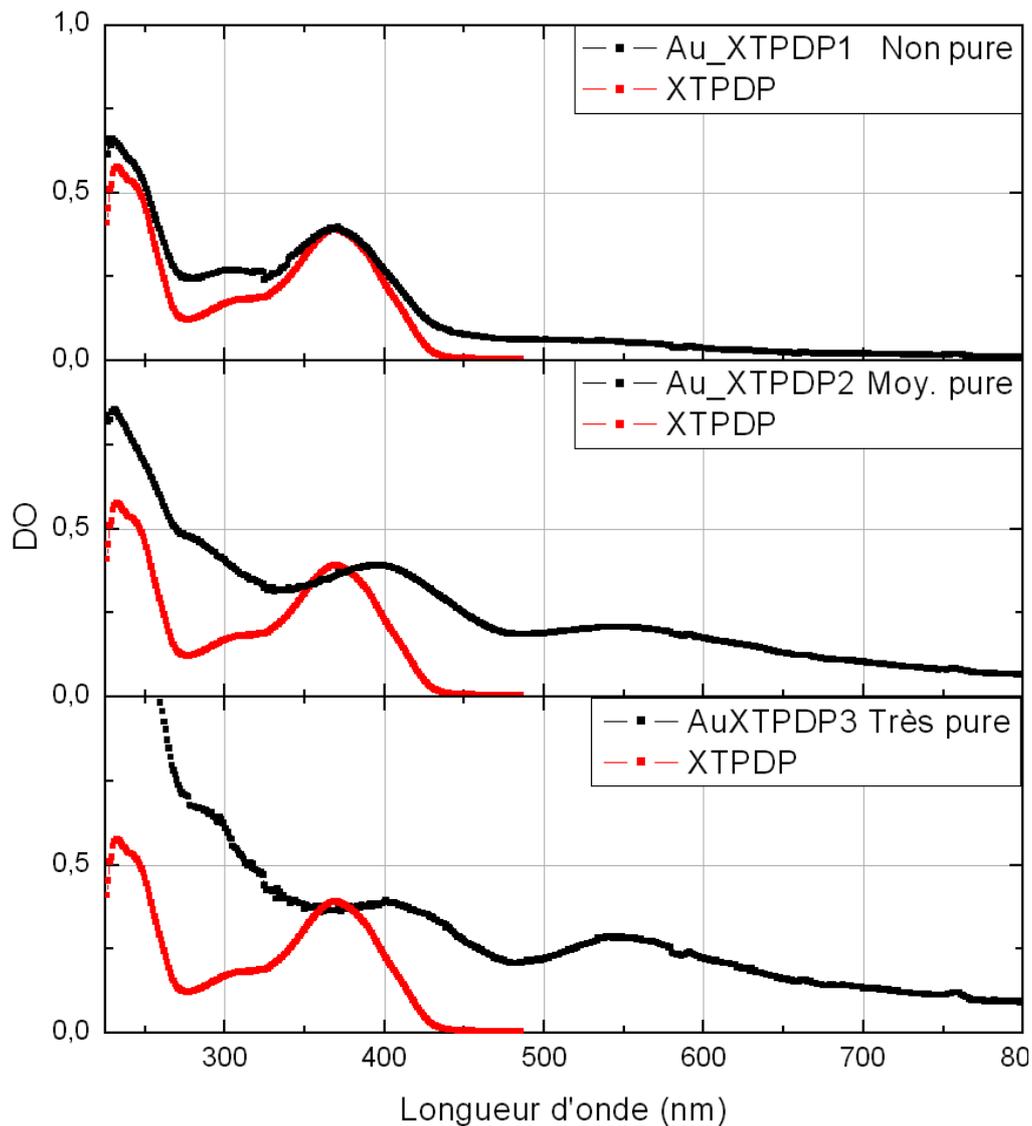
#### 5.2.3.1. Suivi de la purification des NP par spectrophotométrie

La technique de spectrophotométrie nous a permis d'une part d'identifier la présence des NP avec leurs caractéristiques spectrales et d'autre part d'effectuer la comparaison entre le spectre d'absorption du ligand seul et celui des NP. Ceci afin de déterminer si la préparation de NP contient ou non du ligand libre en solution.

Cette purification a été longue et difficile car le ligand libre et les NP fonctionnalisées sont solubles dans les mêmes solvants. D'autre part, nous n'avons pas trouvé de solvant permettant de les séparer.

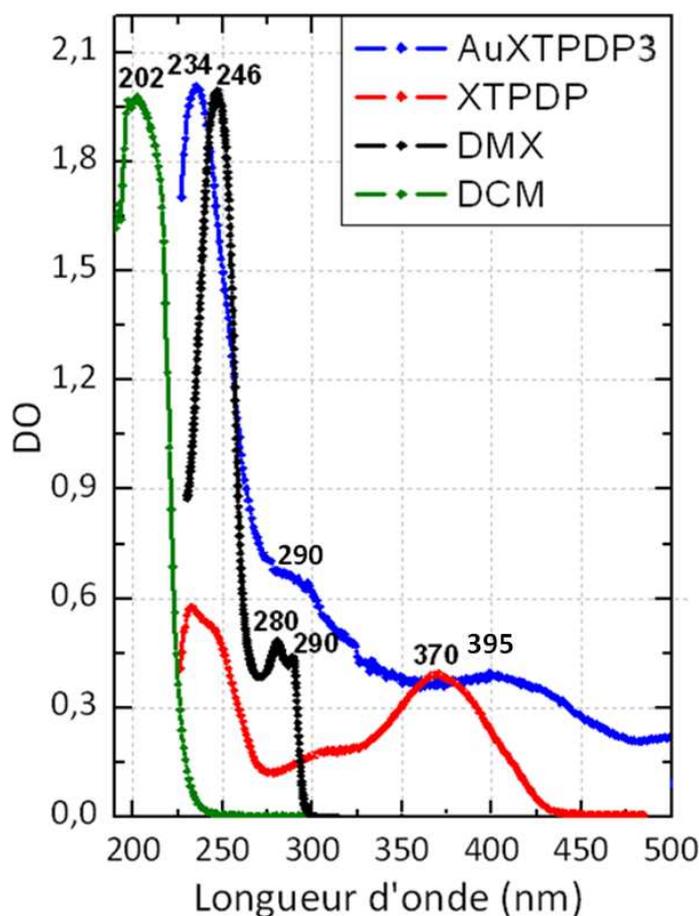
La *figure 47* présente quatre spectres d'absorption de différents niveaux de pureté des solutions colloïdales de nanoparticules Au\_XTPDP comparés au spectre du ligand seul.

Les nanoparticules obtenues lors de la première purification notées Au\_XTPDP-1 (*figure 47*) présentent un spectre d'absorption dans la partie UV du spectre qui est très proche du spectre du ligand libre. On peut juste noter un léger déplacement de 3 nm vers le bleu de l'épaule à 310 nm du XTPDP seul dans le dichlorométhane DCM. La présence de la BP dans la région 500 – 600 nm indique l'existence de NP. L'intensité de cette BP étant très faible, la bande à 370 nm est donc essentiellement due au ligand XTPDP libre.



**figure 47:** Spectres d'absorption des nanoparticules Au\_XTPDP de puretés différentes comparés au spectre du XTPDP seul dans le DCM. Tous ces spectres sont normalisés à 0,4 au maximum de la bande d'absorption principale du ligand.

Si on poursuit la purification par 2 centrifugations successives, on obtient le spectre d'absorption de la solution notée Au\_XTPDP2 qui montre une BP plus intense à 540 nm. On observe également un décalage de la bande principale et de son épaulement respectivement vers le rouge et le bleu. Plus précisément, la bande à 370 nm est déplacée à 395 nm et son épaulement à 310 nm est quant à lui déplacé à environ 290 nm. On peut aussi noter un léger déplacement de la bande du ligand de 230 nm à 234 nm dans le spectre des NP. Ces résultats montrent que le spectre obtenu est différent de celui obtenu dans le cas de solutions Au\_XTPDP1. Ce spectre est donc attribuable principalement aux NP, et la bande à 395 nm indiquerait une interaction du ligand avec la surface de l'or au sein de la NP.



**figure 48** : Comparaison des spectres d'absorption des nanoparticules d'or *Au\_XTPDP*, du ligand *XTPDP*, du 9,9'-diméthylxanthène, et du solvant le dichlorométhane.

En poussant la purification par 2 centrifugations supplémentaires (soit 4 en tout), on obtient une solution de nanoparticules notée *Au\_XTPDP-3*. Si on compare les spectres d'absorption de solutions de nanoparticules obtenues à différents stades de la purification, d'*Au\_XTPDP-1* à *Au\_XTPDP-3*, on constate que la bande plasmon croît en intensité et diminue en largeur. De plus, le rapport entre le maximum d'absorption de la bande principale vers 395 nm avec le maximum d'absorption de la bande plasmon a diminué. Ceci traduit la diminution importante de ligands libres en solution qu'on ne peut plus déceler dans le cas de *Au\_XTPDP-3* comme nous le verrons plus loin par spectrofluorimétrie. Cette dernière solution est donc exempte de ligand libre.

Par ailleurs, en comparant le spectre des NP dans la région UV avec celui du 9,9'-diméthylxanthène (*figure 48*), on s'aperçoit que les bandes correspondant à l'absorption du ligand *XTPDP* se sont toutes déplacées vers les bandes du 9,9'-diméthylxanthène. Le déplacement de la bande à 370 nm vers le rouge est dû à l'interaction du ligand avec la surface de l'or (A. Moores et al., (86)). Le fait que le reste des bandes du ligand se rapproche des bandes d'absorption du DMX peut s'expliquer par le fait que l'interaction avec l'or des entités TPP du *XTPDP* découple l'interaction entre ces entités et le site 9,9'-diméthylxanthène du *XTPDP*. Ceci confirme que le ligand est bien en interaction avec la surface de l'or, alors que la « partie » xanthène ne le serait que faiblement. Autrement dit, le

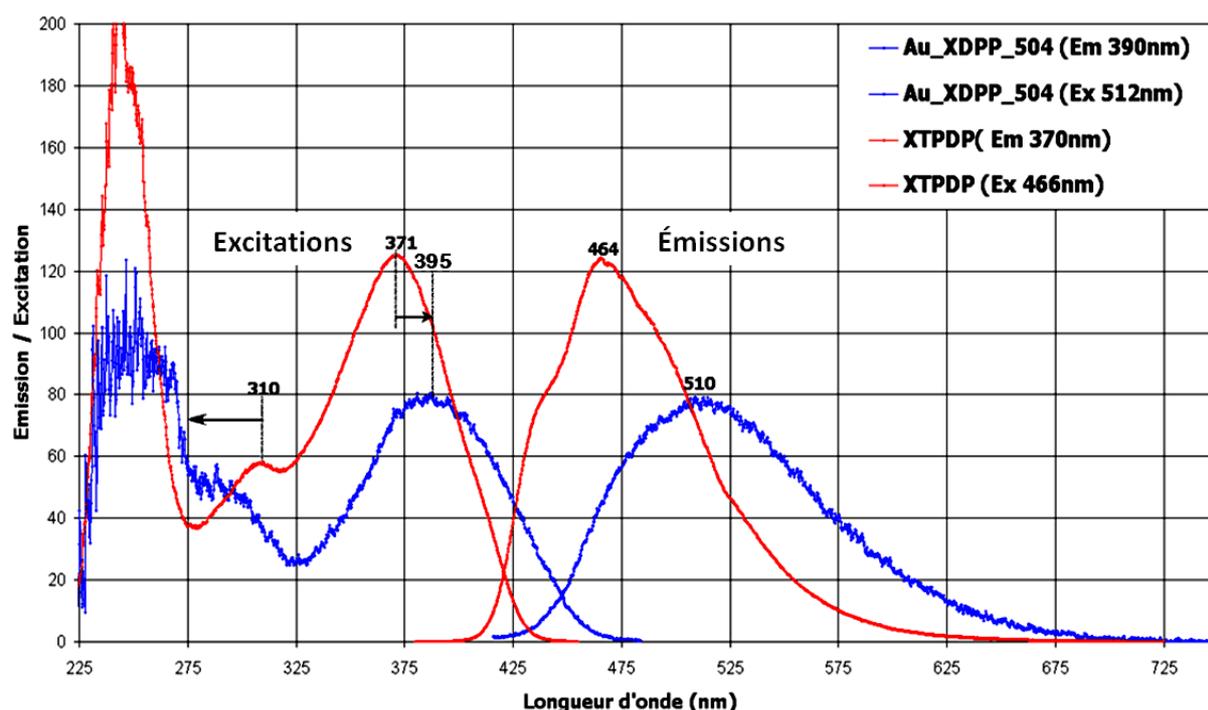
XTPDP fonctionnalise les particules d'or uniquement par l'intermédiaire des atomes de phosphore.

### 5.2.3.2. Luminescence

On a précédemment caractérisé l'absorption des nanoparticules Au\_XTPDP. Cette absorption présentait une BP à 540 nm et un déplacement des bandes du ligand à la surface de l'or par rapport au ligand libre.

Le spectre d'émission des NP, présenté sur la *figure 49*, diffère clairement de celui du ligand seul.

Il est décalé vers le rouge de 44 nm par rapport au spectre de ce dernier dont l'émission se situe à 464 nm. Les spectres d'excitation réalisés pour le ligand et la NP fonctionnalisée, à la longueur d'onde d'analyse choisie au maximum d'émission, sont très similaires aux spectres d'absorption mesurés respectifs. Ceci signifie que la bande d'émission mesurée à 510 nm provient bien de la NP fonctionnalisée seule. Il n'y a donc pratiquement plus de ligands libres dans la solution.



**figure 49:** Comparaison des spectres d'émission et d'excitation du ligand XTPDP (rouge) et des NP : Au\_XTPDP (bleu) après purification dans le DCM. (Les échelles ne sont pas respectées).

Par ailleurs, le spectre d'émission des nanoparticules fonctionnalisées a été amplifié sur la *figure 49* pour pouvoir le visualiser et le comparer au spectre du ligand libre (en position spectrale et en allure, mais pas en intensité). Ceci indique qu'il y a inhibition de la fluorescence des ligands à la surface des particules d'or. Cette inhibition peut s'expliquer par l'interaction de la structure plasmonique de l'or avec le ligand.

## 5.2.4. Rendements quantiques d'émission des ligands et des nanoparticules

Pour déterminer les rendements quantiques de luminescence on a utilisé comme actinomètre (i.e. produit de référence) le 1-aminoanthracène. Il possède des spectres d'absorption et de luminescence qui se trouvent dans les mêmes plages spectrales que nos échantillons de ligand et de NP.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le *tableau 3: Tableau ci-après* :

Echantillons	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda=371\text{nm}}$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm)	$\Phi$
TPP	371	$26 \cdot 10^3$	464	0.9
XTPDP	310 ; 371	$25 \cdot 10^3$	464	0.8
Au_XTPDP	290 ; 395 ; 540 (BP)	—	510	0.06

**tableau 3:** Tableau récapitulatif des résultats d'absorption, de luminescence et de rendement quantique d'émission ( $\Phi$ ).

De manière générale, les deux ligands, TPP et XTPDP ont des propriétés très semblables tant au niveau de l'absorption que de l'émission avec un rendement quantique d'émission élevé qui dépasse les 80%. La solution colloïdale de NP d'or fonctionnalisées par le XTPDP présente une émission déplacée vers le rouge d'environ  $2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$  (ie 0,24 eV) par rapport au ligand avec un rendement quantique d'émission de 6 %. Cette diminution de 75% indique une désactivation efficace de fluorescence du ligand par le métal. Bien que faible devant le rendement du ligand, il reste très appréciable comparé aux rendements relevés dans la littérature pour des NP d'or fonctionnalisées par des ligands adsorbés directement à sa surface. Le rendement le plus élevé trouvé pour ce type de système (fonctionnalisation pas un chromophore bidentate -2 fonctions thiol- directement à la surface de la particule d'or) est de 4 % (F.E. Hernandez et al., (87)). En fait, d'après la littérature la désactivation aurait dû être totale dans ce cas. Par conséquent, notre étude en fonction de la purification (absorption, luminescence, EDX) montre que nous avons obtenu de nouveaux nano-objets, exempts de ligands libres, et ces nano-objets sont luminescents.

**Conclusion :**

Nous avons montré que les NP d'or fonctionnalisées par le ligand TPP (qui ne possèdent qu'une fonction phosphore) n'étaient pas stables dans le temps, alors que le ligand XTPDP possédant 2 fonctions phosphore stabilise très bien les NP d'or.

La spectrofluorimétrie nous montre que les NP présentent un spectre de luminescence à 510 nm malgré une inhibition due à la structure plasmonique de l'or en interaction avec le fluorophore. Un rendement de 6 % a été déterminé. C'est un rendement très appréciable pour un fluorophore directement adsorbé à la surface du métal. La désactivation du ligand fluorescent par l'or est beaucoup moins importante par rapport à ce qu'on peut trouver dans la littérature (F.E. Hernandez et al., (87)).

L'étude photophysique résolue en temps de ces nano-objets luminescents par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et par comptage de photons picoseconde qui sera présentée dans le chapitre suivant pourront nous permettre de mieux comprendre les processus mis en jeu dans l'interaction entre le ligand et le métal au sein de la nanoparticule.



# **Chapitre 6: Etude Dynamique**



## 6. Etude dynamique

### 6.1. Introduction

Rappelons que l'objet de cette étude est de mieux comprendre les phénomènes d'échanges électroniques et/ou énergétiques à des temps très courts (sub-picoseconde) qui ont lieu entre le cœur métallique constitué d'or et le ligand luminescent à sa surface.

L'étude dynamique des ligands et des nanoparticules a été effectuée essentiellement par spectroscopie d'absorption femtoseconde. A notre connaissance, il s'agit de la première étude par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde de ligand phospholes. Cependant, dans ce travail, nous avons également effectué des expériences de spectroscopie par éclair laser nanoseconde qui ont montré que les processus primaires entre le ligand et le métal devaient avoir lieu à des temps inférieurs à 20 ns, limite de résolution de l'appareil dont nous disposons. Nous avons également utilisé un montage de comptage de photons (CEA-Saclay) pour une étude de spectroscopie d'émission à l'échelle picoseconde : étude dont nous donnerons les résultats au cours de ce chapitre.

Nous avons installé le montage expérimental de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde sur une des deux lignes du serveur laser Ti-Saphir PLFA (chapitre 3 et *Annexe 2*). Les longueurs d'onde disponibles étaient donc : 800 nm (le fondamental), 400 nm et 266 nm qui sont les deux premières harmoniques du laser obtenues par doublage et triplement de fréquence.

La spectroscopie d'absorption transitoire repose sur le principe d'une expérience «pompe-sonde» (voir chapitre 3). Les longueurs d'ondes pompe  $\lambda_p$  utilisées ont été sélectionnées en fonction des spectres d'absorption stationnaire des échantillons étudiés ainsi que des longueurs d'ondes disponibles sur le laser. Les échantillons absorbent majoritairement dans la partie UV/VIS du spectre et plus particulièrement entre 200 et 500 nm. Pour sonder l'échantillon, nous avons donc utilisé une impulsion de continuum de lumière blanche entre 400 et 750 nm obtenue à partir du fondamental (800 nm, voir chapitre 3) et nous avons excité le milieu par une impulsion pompe à deux longueurs d'ondes distinctes : à 400 nm puis à 266 nm car ces deux longueurs d'onde coïncident avec des bandes d'absorption distinctes de nos échantillons. Ainsi en faisant varier le délai de passage entre les impulsions pompe et sonde dans les échantillons, on peut étudier l'absorption des niveaux transitoires à des temps très courts. Ceci nous permet d'avoir des informations sur les modes de relaxation électronique et sur d'éventuelles interactions entre le ligand et le métal.

De plus une lame demi-onde placée sur le trajet de l'impulsion pompe permettait de contrôler sa polarisation par rapport à celle de la sonde. Des mesures ont été faites avec différentes polarisations tel que  $\Delta\vartheta = 0^\circ, 90^\circ$  et  $54,7^\circ$  appelées dans la suite respectivement polarisation parallèle, perpendiculaire et angle magique. Ceci nous a permis de déterminer l'anisotropie des signaux des différents échantillons. L'angle magique correspondant à une configuration où les effets de polarisation ne sont pas visibles.

Les mesures d'absorption transitoire en polarisation parallèle,  $\Delta A_{\parallel}$ , et en polarisation perpendiculaire,  $\Delta A_{\perp}$ , nous permettent de calculer l'anisotropie  $r$  du signal suivant la formule ci-après :

$$r = \frac{\Delta A_{\parallel} - \Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} + 2 \Delta A_{\perp}} \quad [21]$$

Elle traduit le degré de polarisation du signal. Plus précisément, elle correspond au signal polarisé de molécule en solution homogène suite à une excitation de celle-ci par une lumière polarisée rectilignement (R.J. Lakowicz, (88)) (W. Rettig et al., (89)) (B. Valeur, (90)) (F. Perrin, (91)). C'est une grandeur sans dimension, qui est le rapport entre la différence du signal d'absorption différentielle parallèle  $\Delta A_{\parallel}$  et du signal d'absorption différentielle perpendiculaire  $\Delta A_{\perp}$  et le signal totale  $\Delta A$  et  $\Delta A_{mag}$  définie par :

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta A_{\parallel} + 2\Delta A_{\perp} \\ \Delta A_{mag} &= \frac{1}{3}\Delta A_{\parallel} + \frac{2}{3}\Delta A_{\perp} \end{aligned} \quad [22]$$

A partir de l'expression de l'anisotropie  $r$  on peut en déduire les expressions de la composante parallèle et de la composante perpendiculaire du signal de la molécule étudiée :

$$\begin{cases} \Delta A_{\parallel}(t) = \frac{\Delta A(t)}{3}(1 + 2r(t)) \\ \Delta A_{\perp}(t) = \frac{\Delta A(t)}{3}(1 - r(t)) \end{cases} \quad [23]$$

Cette équation fait intervenir l'anisotropie du signal. D'une façon générale, si l'anisotropie décline plus rapidement que le signal total, il y aura un déclin rapide supplémentaire dans le signal parallèle et une montée apparente dans le signal perpendiculaire. Effectivement, au temps zéro, la population des molécules excitées est préférentiellement orientée dans la direction de la polarisation de la pompe. Par conséquent, aux temps courts, la sonde interagira plus fortement avec la population en configuration parallèle qu'en configuration perpendiculaire. Au cours de la diffusion rotationnelle des molécules, l'orientation sélective de la population excitée va se perdre et ainsi l'anisotropie va disparaître.

Dans le cas idéal où une seule transition est sondée et une seule transition est pompée l'anisotropie du signal peut s'exprimer sous la forme d'une exponentielle :

$$r(t) = r_0 e^{-t/\tau_r} \quad [24]$$

où  $r_0$  est l'anisotropie initiale et  $\tau_r$  est le temps de diffusion rotationnelle de la molécule. Rappelons qu'en solution homogène, pour un dipôle d'absorption et d'émission parallèle, la valeur limite de  $r_0 = 0,4$ . Dans le cas plus général où plusieurs transitions sont sondées l'anisotropie peut se modéliser par une expression plus complexe qu'on peut écrire sous la forme suivante:

$$r(t) = r_0 f(t) \quad [25]$$

où  $f(t)$  est une fonction qui dépend non seulement de l'évolution temporelle des anisotropies des transitions sondées mais aussi de l'évolution temporelle de leurs pondérations.

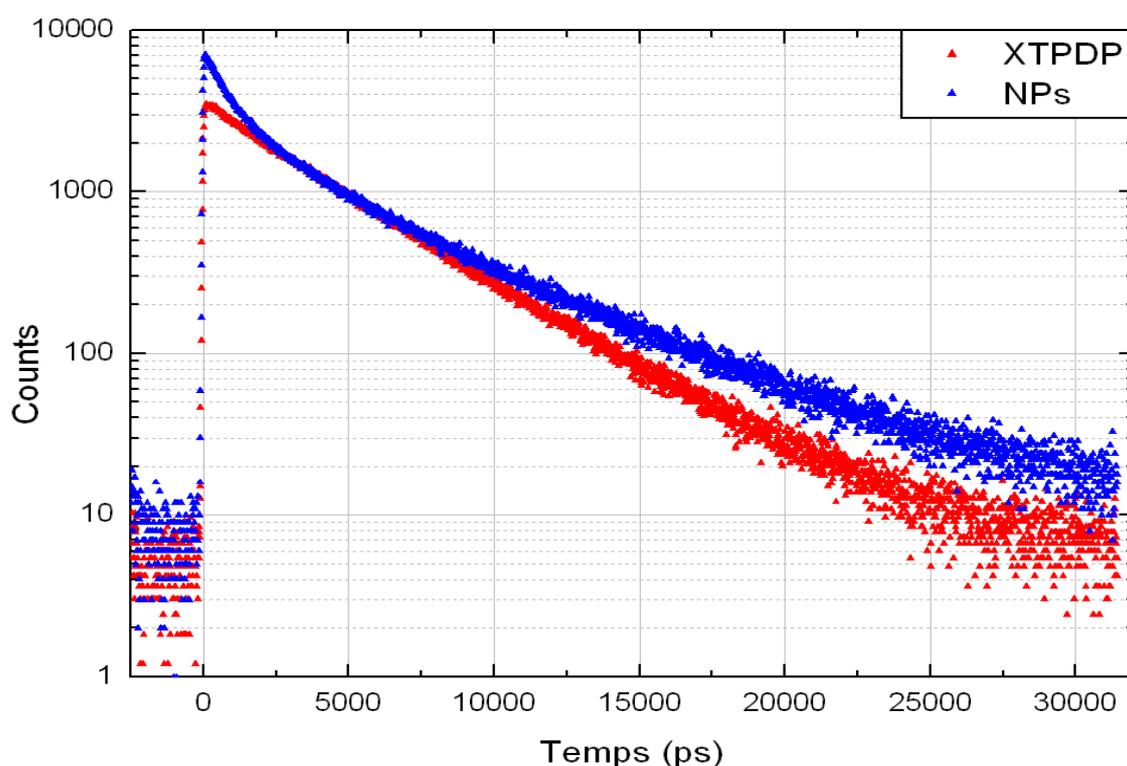
Différentes solutions de nanoparticules d'or fonctionnalisées ont été étudiées. On a analysé les trois solutions correspondantes aux trois niveaux de pureté caractérisés au

chapitre 5. Il s'agit des solutions de nanoparticules contenant beaucoup de ligand libre, une quantité faible de ligands libres et enfin la solution de nanoparticules exempte de ligand libre. Mais avant de commencer l'étude femtoseconde des nanoparticules fonctionnalisées, j'ai dans un premier temps comparé l'émission résolue en temps des nanoparticules et des ligands par comptage de photon. Puis dans un deuxième temps, j'ai étudié les ligands seuls par spectroscopie d'absorption femtoseconde afin d'avoir un point de comparaison avec les résultats obtenus sur les nanoparticules dans le but de mieux comprendre les spectres mesurés. Il est à noter que des mesures sur le solvant pur ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que les ligands et les nanoparticules, puisque tous les composés sont en solution dans le dichlorométhane. Le signal mesuré étant nul, il n'y a donc aucune contribution du solvant pur dans les signaux enregistrés.

## 6.2. Spectroscopie d'émission résolue en temps des nanoparticules pures

Des mesures de durées de vie de fluorescence résolues en temps ont été faites sur le ligand XTPDP ainsi que sur des NP dans le DCM. La solution de nanoparticules étudiée est celle exempte de ligand libre.

Les cinétiques obtenues par comptage de photon du ligand libre XTPDP et des nanoparticules pures correspondantes Au\_XTPDP pour une longueur d'onde d'excitation de 266 nm sont présentées sur la *figure 50*.

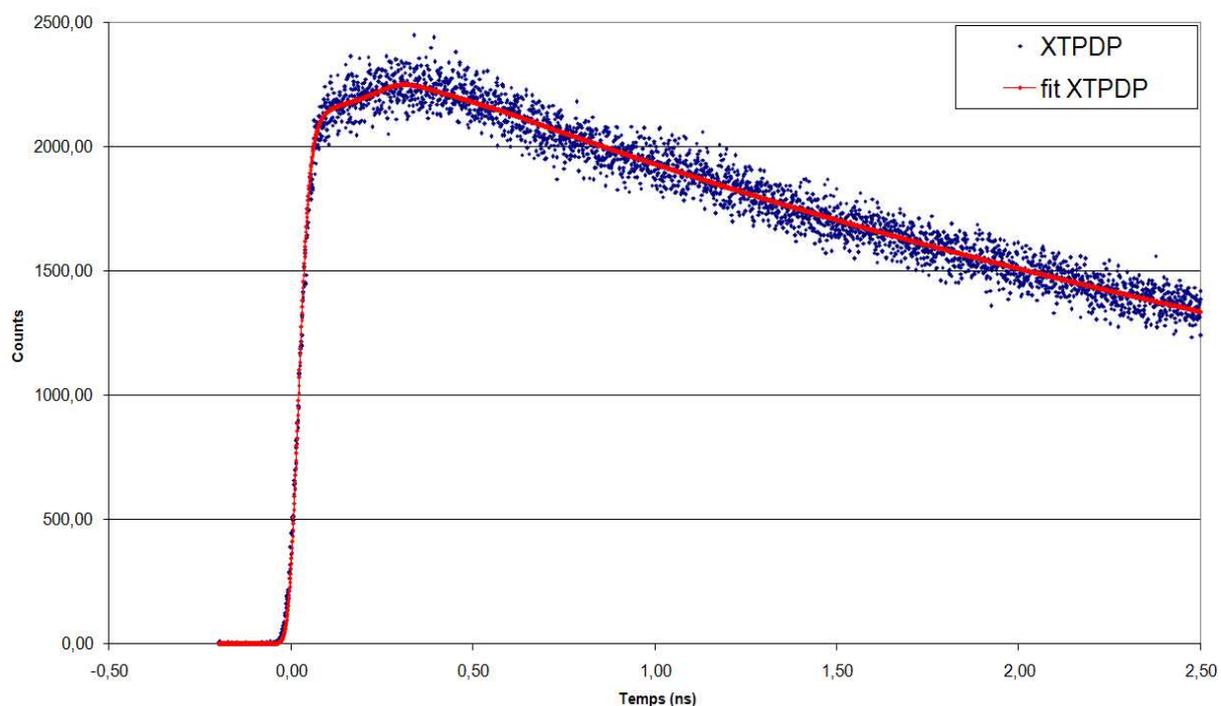


**figure 50:** Cinétiques obtenues par comptage de photons du ligand XTPDP seul et de la solution de nanoparticules d'or pures pour  $\lambda_p = 266$  nm et  $\lambda_{em} = 500$  nm.

Dans les deux cas, on constate l'existence d'un état fluorescent de longue durée de vie.

La cinétique du ligand libre semble monoexponentielle. Mais en étudiant la cinétique du ligand aux temps courts, on constate qu'il y a une montée (*figure 51*). Un ajustement donne un temps caractéristique de 230 ps pour cette montée ainsi qu'une durée de vie de 4 ns pour le déclin qui suit.

La cinétique pour les NP pures est biexponentielle avec un premier déclin rapide d'environ 1 ns et un deuxième temps de 4,5 ns. Les résultats obtenus sont identiques pour une longueur d'onde d'excitation à 266 nm et à 400 nm.



**figure 51:** Cinétique de fluorescence au temps court du ligand XTPDP libre dans le DCM pour  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$ .

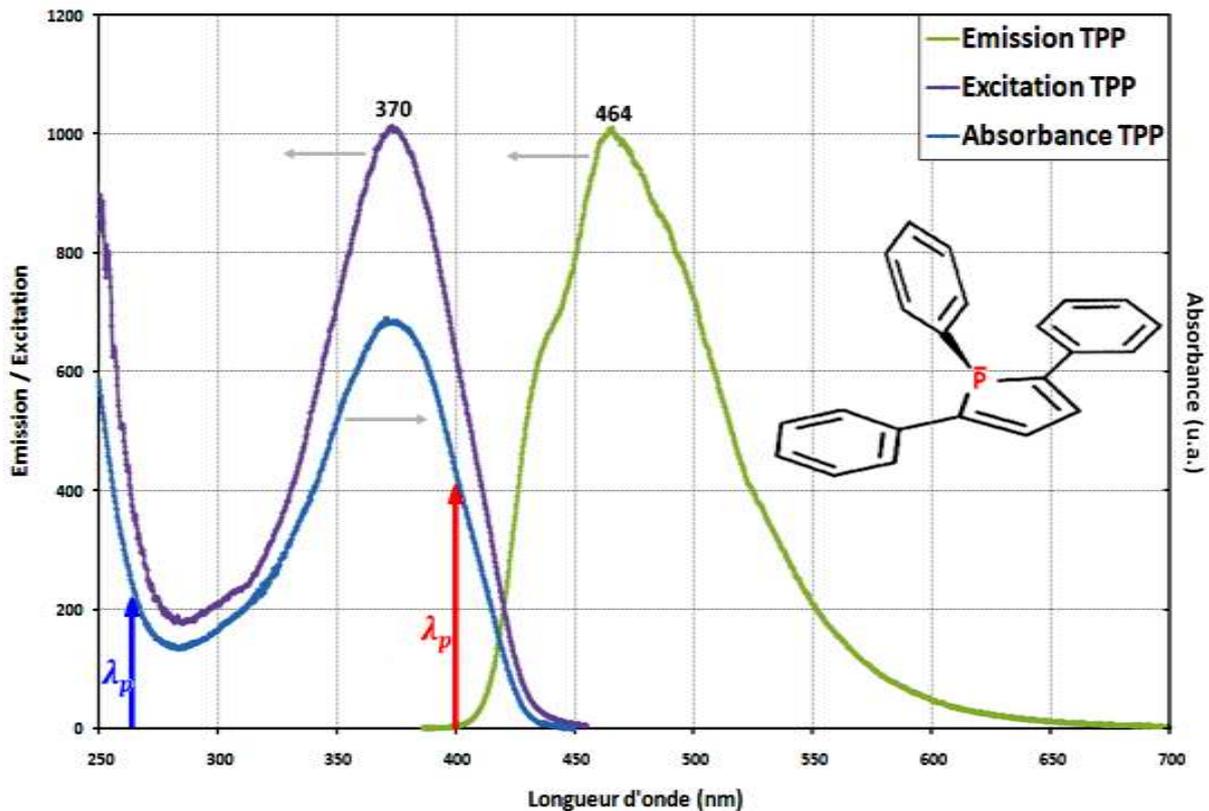
Quelques mesures de fluorescence à l'échelle femtoseconde ont été faites sur les nanoparticules en utilisant la technique de génération de somme des fréquences. Le signal mesuré est très faible et on n'observe pas de dynamique ultra rapide. Il est à noter que l'anisotropie de fluorescence est nulle au temps zéro.

### 6.3. Etude dynamique par spectroscopie d'absorption femtoseconde des ligands dans le dichlorométhane

#### 6.3.1. Le 1,2,5-triphénylphosphole : TPP

##### 6.3.1.1. Rappels

Sur la *figure 52* on rappelle les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaires du ligand TPP dans le dichlorométhane (DCM). En spectroscopie d'absorption, on peut donc s'attendre à un signal négatif du à l'émission stimulée sur une large plage spectrale centrée autour de 464 nm.



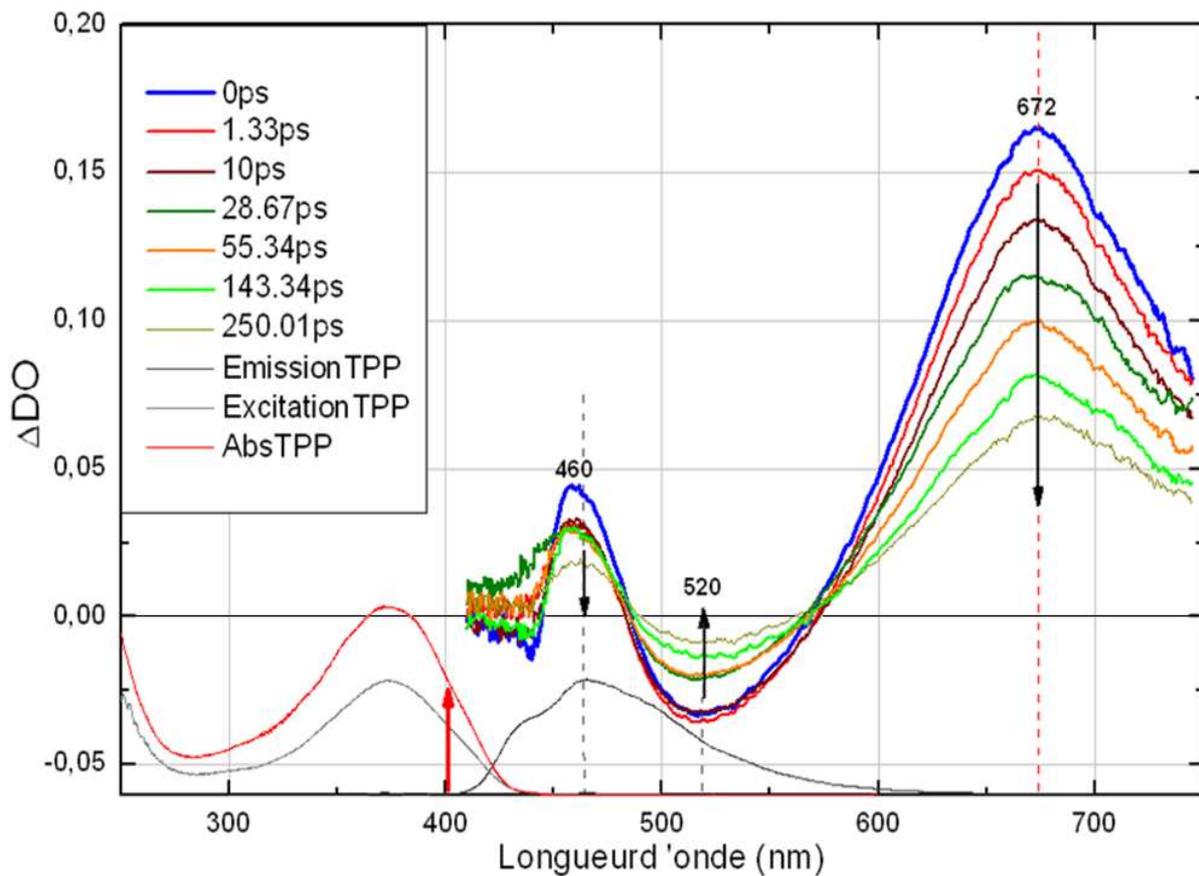
**figure 52:** Spectres d'absorption, d'émission ( $\lambda_{ex} = 370$  nm) et d'excitation ( $\lambda_{an} = 464$  nm) stationnaires du ligand TPP dans le DCM. Les flèches à 266 et 400 nm représentent les impulsions pompe d'excitation.

#### 6.3.1.2. Etude dynamique pour une excitation à 400 nm

##### - Spectres d'absorptions transitoires :

Les mesures d'absorption transitoire sur le 1,2,5-triphénylphosphole (TPP) ont d'abord été faites avec une longueur d'onde pompe à 400 nm et une énergie de  $1 \mu\text{J}$  pour un faisceau de 0,4 cm de diamètre. Cette énergie représente le seuil au dessus duquel l'échantillon n'est pas stable sous irradiation. En effet, à 400 nm la fluence de saturation pour le ligand TPP est de  $0,77 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$  alors qu'une énergie de  $1 \mu\text{J}$  correspond ici à une fluence de  $8 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ . Cette fluence de mesure est donc bien inférieure à la fluence de saturation du TPP pour  $\lambda_p = 400$  nm (*Annexe 3*). Ceci est en adéquation avec les constatations expérimentales.

Les résultats obtenus en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde pour le TPP avec un angle  $\Delta\theta = 0^\circ$ , c'est-à-dire dans une configuration pompe sonde parallèle, sont présentés sur la *figure 53*.

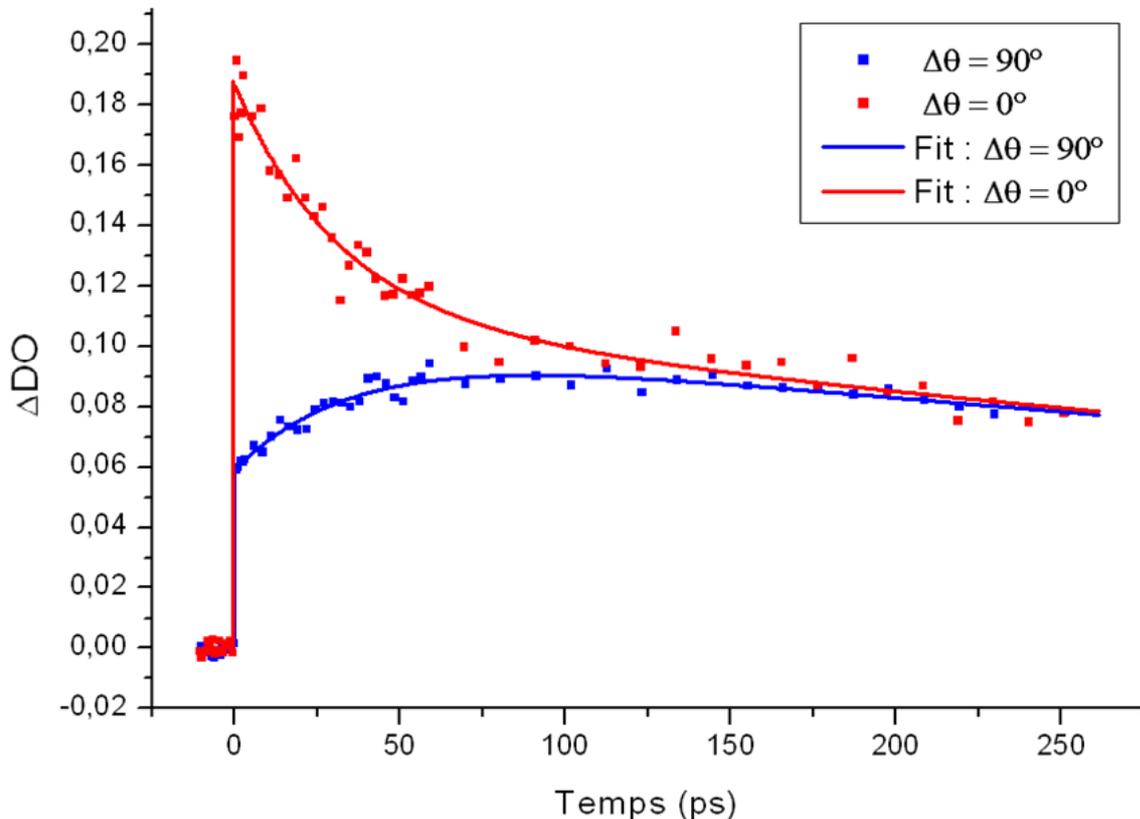


**figure 53:** Spectres entre 0 et 250 ps (voir légende) obtenus par spectroscopie d'absorption femtoseconde du TPP dans le DCM avec  $\lambda_s = \text{continuum}$  entre 400 et 750 nm,  $\lambda_p = 400$  nm,  $E_p = 1 \mu J$  et  $\Delta\theta = 0^\circ$ . A titre de comparaison on présente les spectres d'absorption d'émission et d'excitation stationnaire du TPP.

On trouve deux maxima et un minimum respectivement vers 460 nm, 670 nm et 520 nm. Les bandes à 460 nm et 670 nm correspondent à une absorption transitoire tandis que la bande à 520 nm est dominée par l'émission stimulée. Cette bande est décalée vers le rouge par rapport au spectre d'émission stationnaire qui a son maximum à 464 nm. Effectivement, on s'attend à avoir un fort signal négatif vers 400 nm à cause du blanchiment de l'état fondamental autour de 370 nm et de l'émission stimulée vers 464 nm. Or, aucun signal négatif n'est mesuré autour de cette longueur d'onde. En revanche, nous observons une bande d'absorption transitoire centrée à 460 nm. Ceci indique la présence d'une bande d'absorption transitoire plus intense qui compense aussi bien l'émission stimulée que le blanchiment. Cette absorption pourrait expliquer le déplacement de la bande d'émission stimulée à 520 nm.

## - Cinétiques

Afin de mieux caractériser l'évolution temporelle du signal, nous allons étudier plus en détail les cinétiques à 670 nm. La cinétique parallèle et la cinétique perpendiculaire à cette longueur d'onde sont présentées sur la *figure 54*. On peut observer un déclin rapide dans le signal parallèle et une montée rapide dans le signal perpendiculaire.



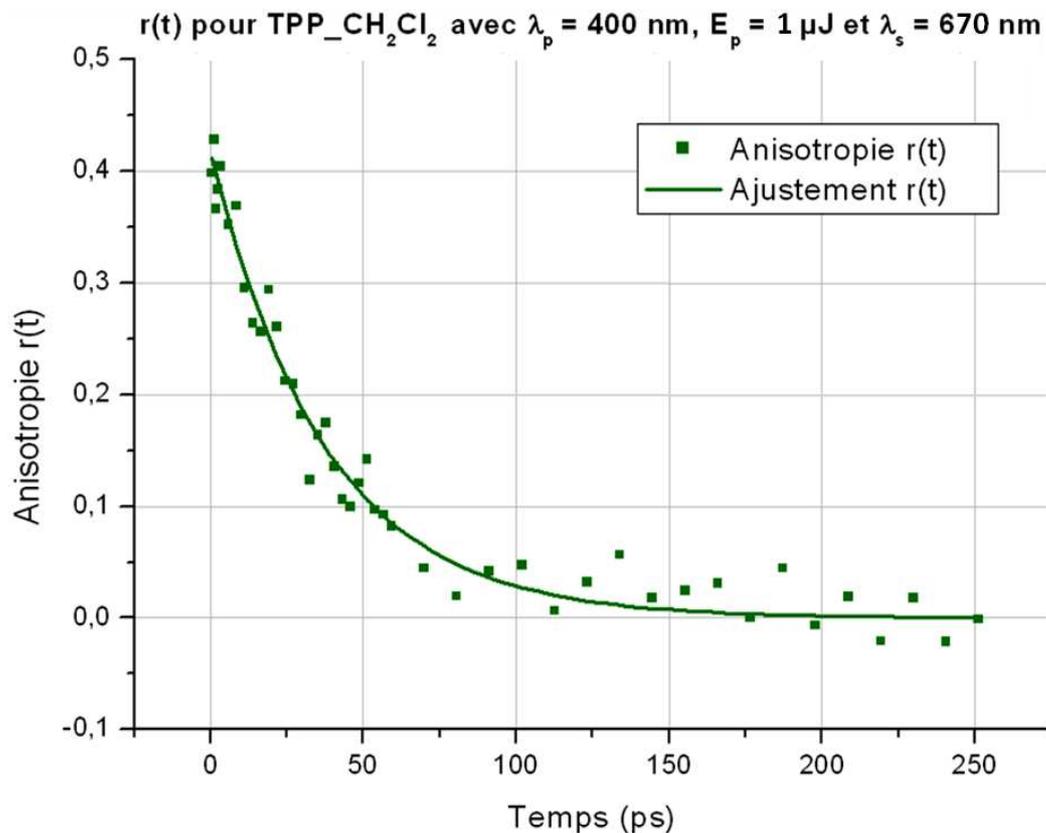
**figure 54:** Signaux  $\Delta A_{\parallel}$  et  $\Delta A_{\perp}$  du TPP dans le DCM avec  $\lambda_p = 400$  nm,  $E_p = 1 \mu\text{J}$  et  $\lambda_s = 670$  nm.

La cinétique parallèle et la cinétique perpendiculaire peuvent être décrites par l'équation [23], on peut voir la représentation de l'ajustement global en trait plein sur la *figure 54*.

Pour le TPP, on constate un déclin rapide de l'anisotropie, visualisée séparément ci-après (*figure 55* et *figure 56*), ainsi qu'un déclin supérieur à 800 ps du signal d'absorption différentiel total. Ce signal est plus court que le temps caractéristique de fluorescence. Néanmoins l'incertitude sur le temps de déclin du signal d'absorption différentiel total est très grande car il est supérieur à l'intervalle observé.

## - Anisotropie

Sur la *figure 55*, on peut voir le résultat du calcul de l'anisotropie  $r(t)$ . Les signaux d'absorption différentielle en configuration parallèle et perpendiculaire, peuvent être ajustés par une monoexponentielle.



**figure 55:** Anisotropie  $r(t)$  calculée à partir des signaux parallèle et perpendiculaire du TPP dans les DCM pour  $\lambda_p = 400$  nm,  $E_p = 1$   $\mu$ J et  $\lambda_s = 670$  nm.

Le temps de diffusion rotationnelle  $\tau_r$  calculé est de 37 ps. On constate bien une valeur de l'anisotropie initiale de 0,4 qui indique que le dipôle d'absorption est parallèle au dipôle d'émission.

On peut comparer cette valeur expérimentale avec une prédiction obtenue grâce au modèle hydrodynamique de Debye-Stokes-Einstein (G.R. Fleming, (92)). Selon ce modèle le temps caractéristique de diffusion rotationnelle  $\tau_r$  d'une molécule sphérique dans un solvant est donné par la relation suivante :

$$\tau_r = \frac{\eta V}{k_B T} \quad [26]$$

où :  $\eta$  est la viscosité du solvant

V est le volume atomique de Van der Waals

$k_B$  la constante de Boltzman

T la température

Le volume est calculé à partir des volumes atomiques de Van der Waals. On obtient un volume de  $292,3 \text{ \AA}^3$  pour la molécule de TPP (J.T Edward, (93)).

$$\eta = 0,44 \text{ cP} = 0,44 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

Il en résulte un temps  $\tau_r = 31 \text{ ps}$ . Cette valeur est proche de la valeur obtenue expérimentalement. Néanmoins ce calcul est valable pour une molécule sphérique, ce qui n'est pas le cas pour le TPP. Une correction peut être faite en l'approximant comme une forme ellipsoïdale en l'occurrence prolata (G.R. Fleming, (92)) avec un axe longitudinal le long de la chaîne des phényles et du cycle phosphole, et un axe équatorial perpendiculaire à ce dernier. Le ratio entre les deux axes du prolata est de 2. En utilisant la table (G.R. Fleming, (92)) on obtient le facteur de correction de 1,31 ce qui nous permet de calculer le temps de diffusion rotationnel d'environ 40 ps, ce qui est proche des 37 ps provenant de l'ajustement exponentiel des données expérimentales.

### 6.3.1.3. Etude dynamique pour une excitation à 266 nm

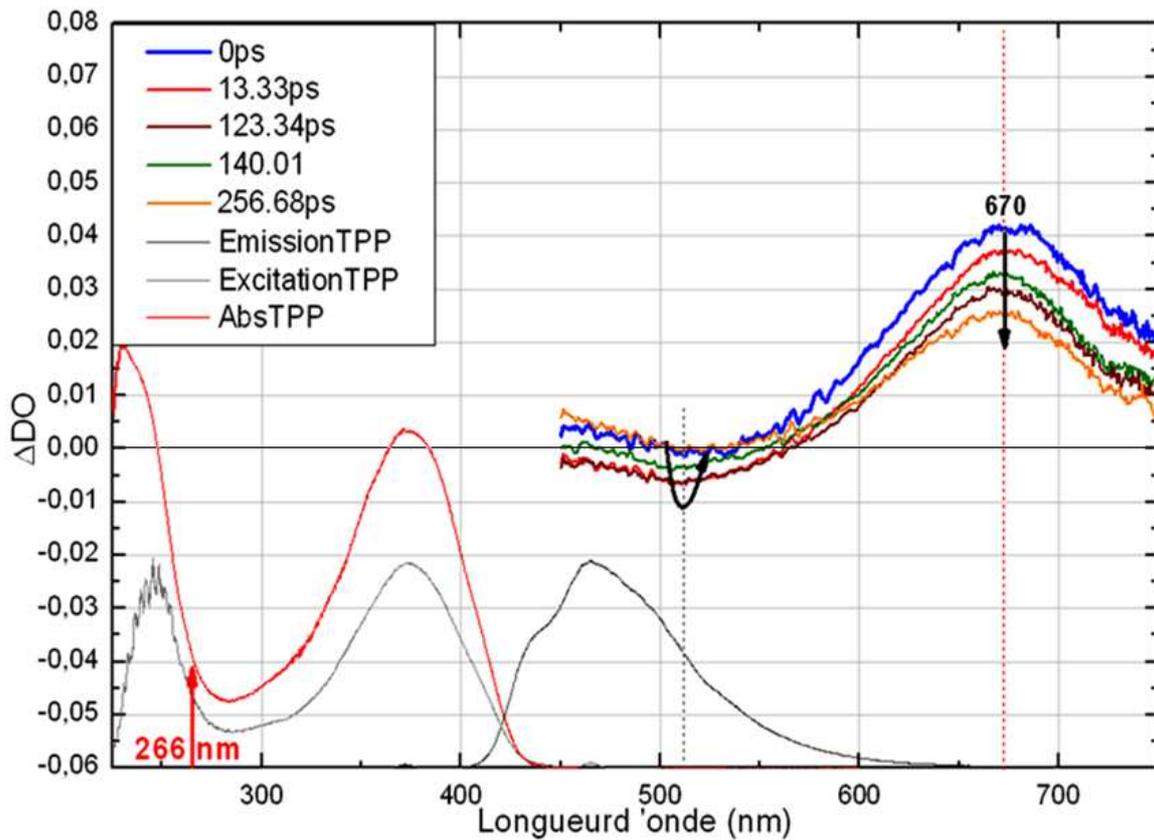
#### - Spectres d'absorptions transitoires :

En changeant de longueur d'onde d'excitation  $\lambda_p$  du TPP et en se plaçant à une longueur d'onde d'excitation de 266 nm (3<sup>ème</sup> harmonique du laser Ti:Sa), on se situe dans le pied de la deuxième bande dans le spectre d'absorption stationnaire. Ainsi, on excite un état électronique supérieur à  $S_1$ . Bien que l'énergie sur la voie pompe soit identique à l'énergie appliquée à 400 nm, le signal est beaucoup moins intense sur tout le spectre. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'excitation porte sur un état supérieur,  $S_n$ . L'état  $S_1$ , responsable du signal observé est ainsi peuplé indirectement par conversion interne. Il se peut que d'autres voies de désactivations non-radiatives soient ouvertes, rendant ce processus moins efficace.

Pour une excitation à 266 nm, la fluence de saturation du TPP est de  $2,49 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$  or une énergie de  $1 \mu\text{J}$  à 266 nm correspond dans nos conditions expérimentales à une fluence de  $8 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$  au niveau de l'échantillon (*Annexe 3*). La fluence de mesure est inférieure à la fluence de saturation, nous sommes donc bien en régime linéaire.

Les résultats obtenus par spectroscopie femtoseconde du TPP sont donnés dans la *figure 56* pour une polarisation parallèle  $\Delta\theta = 0^\circ$ .

A  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$ , le signal est assez faible car on excite dans le pied de la bande d'absorption dont le maximum se situe à 243 nm. Ne pouvant augmenter l'énergie pour ne pas endommager l'échantillon, pour cette mesure il a donc été difficile d'obtenir des spectres avec un signal élevé et un bruit relativement faible.

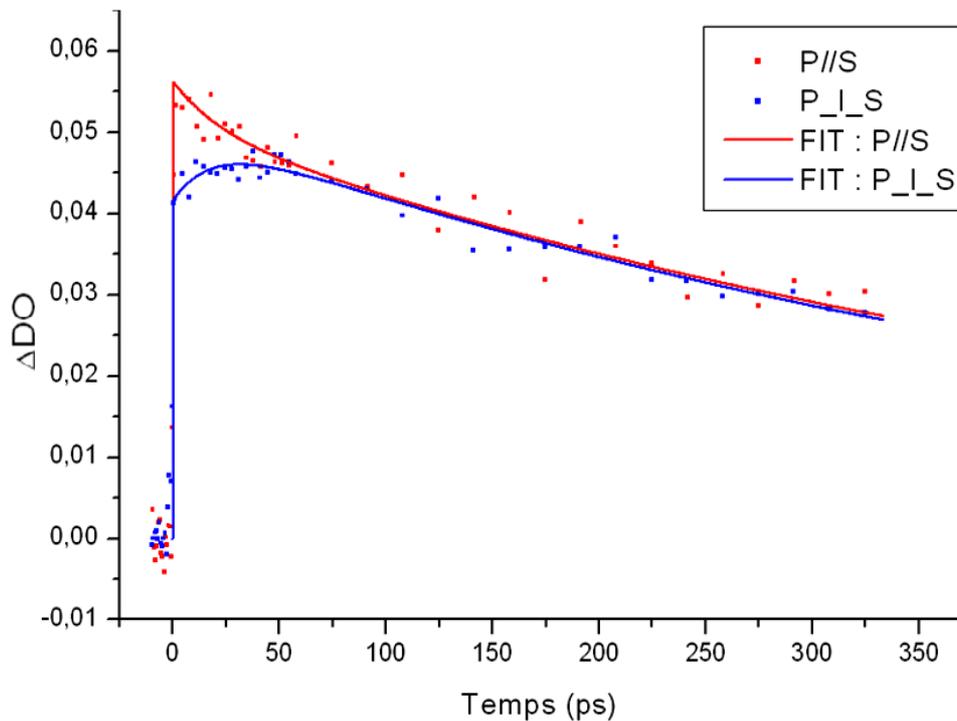


**figure 56:** Spectres entre 0 et 250 ps (voir légende) obtenus par spectroscopie d'absorption femtoseconde du TPP dans le DCM avec  $\lambda_s =$  continuum stable entre 450 et 750 nm,  $\lambda_p = 266$  nm,  $E_p = 1 \mu\text{J}$  et  $\Delta\vartheta = 0^\circ$ . A titre de comparaison, on présente les spectres d'absorption d'émission et d'excitation stationnaire du TPP.

Néanmoins, ces spectres restent exploitables. Comme pour l'excitation à 400 nm, ils s'étendent entre 450 nm et 750 nm et présentent un maximum et un minimum respectivement vers 670 nm et 510 nm. Ils sont indiqués sur la *figure 56*. Contrairement à l'excitation à 400 nm, nous n'observons pas de bande d'absorption transitoire bien définie à 460 nm. Nous observons, à la place de cette bande d'absorption, une large bande négative centrée à 510 nm. Celle-ci est certainement due à l'émission stimulée mais qui est compensée par une absorption transitoire vers des longueurs d'ondes plus courtes. On peut noter qu'il y a une montée rapide du signal négatif.

- *Cinétiques et anisotropie :*

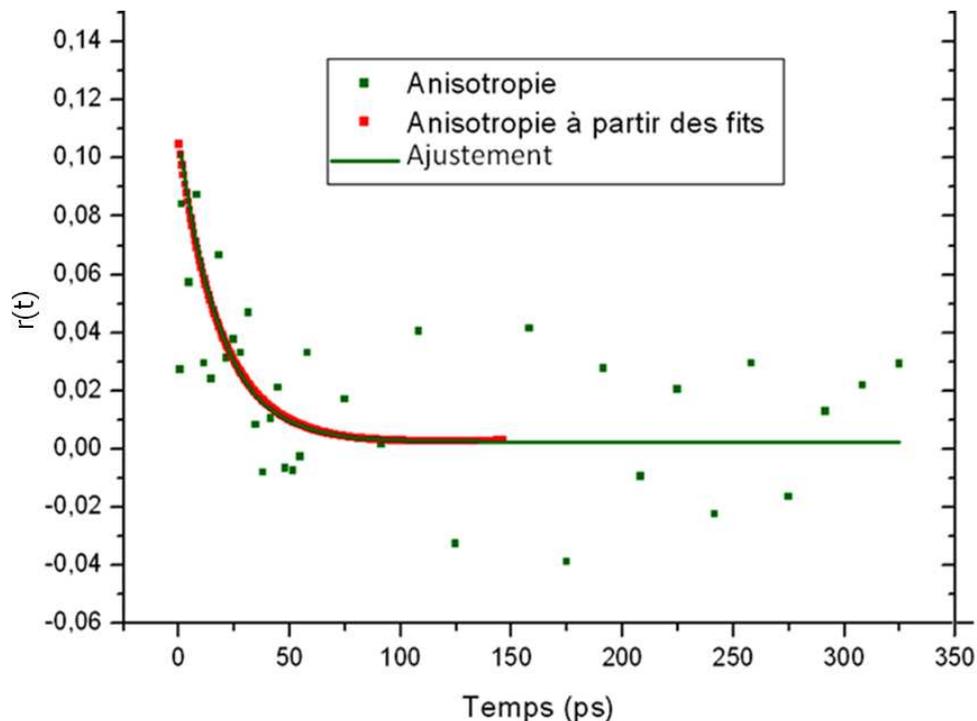
Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la cinétique parallèle et à la cinétique perpendiculaire à 670 nm. Les cinétiques à cette longueur d'onde sont présentées sur la *figure 57*. De la même manière que précédemment (excitation à 400 nm), nous avons effectué un ajustement global (en trait plein sur la *figure 57*) de ces cinétiques à partir de l'équation [23].



**figure 57** : Signaux  $\Delta A_{\parallel}$  et  $\Delta A_{\perp}$  du TPP dans le DCM avec  $\lambda_p=266\text{nm}$ ,  $E_p = 1 \mu\text{J}$  et  $\lambda_s=670\text{nm}$ .

Sur la figure 57 on constate un déclin rapide de l'anisotropie aux temps courts, traité séparément ci-dessous (figure 56), et un déclin supérieur à 500 ps du signal d'absorption différentielle total. L'incertitude sur le temps de déclin du signal d'absorption différentielle totale est très grande car elle est supérieure à l'intervalle observé.

Ces résultats sont très semblables aux résultats obtenus avec une longueur d'onde pompe d'excitation de 400 nm.



**figure 58**: Anisotropie  $r(t)$  calculée à partir des signaux perpendiculaire et parallèle du TPP dans les DCM pour  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$ .

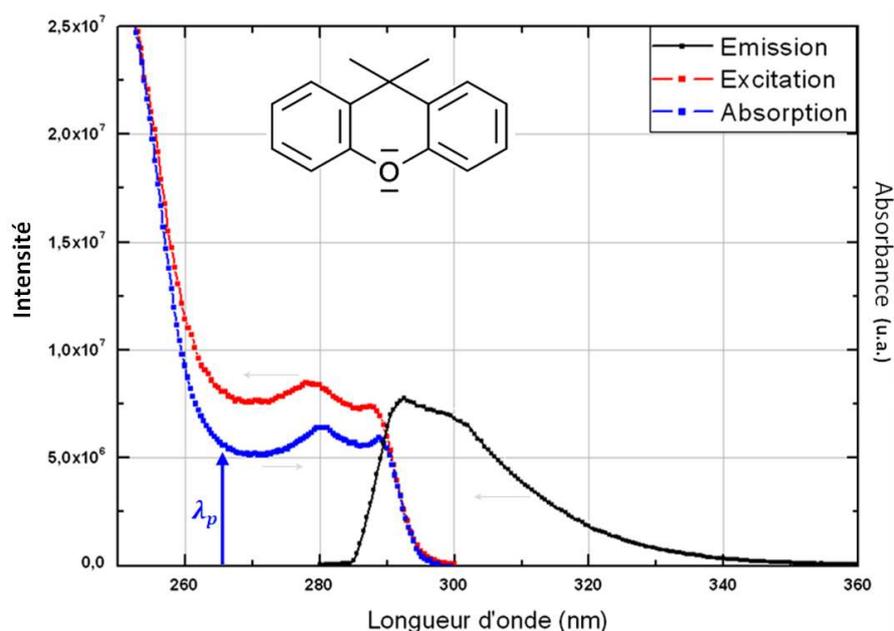
L'anisotropie du signal du TPP représentée sur la *figure 58* a été calculée à partir des mesures des intensités du signal perpendiculaire et du signal parallèle représentés (points verts sur la *figure 57*) ainsi qu'à partir de leur ajustement (points rouges sur la *figure 57*). L'ajustement monoexponentiel de l'anisotropie calculée à partir des ajustements des signaux parallèle et perpendiculaire a permis de déterminer un temps de diffusion rotationnelle d'environ 19 ps. Ce temps est plus court que dans le cas d'une excitation à 400 nm où on avait obtenu un  $\tau_r$  de 37 ps, ceci signifie que la molécule met moins de temps à se réorienter dans le cas d'une excitation à 266 nm.

Nous interprétons ceci comme étant dû au fait que l'excitation à 266 nm génère une population plus « chaude » dans l'état  $S_1$  que pour une excitation à 400 nm. Ceci peut avoir comme effet de diminuer les interactions entre le soluté et le solvant. De manière simpliste, on peut faire allusion à une température locale plus élevée qui ainsi diminue la « viscosité » du solvant au voisinage de la molécule. Bien entendu, la situation réelle est certainement plus complexe.

### 6.3.2. Le 9,9'-diméthylxanthène DMX

Deux principales motivations nous ont amenés à faire l'étude du 9,9'-diméthylxanthène par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. D'une part, ce composé fait parti du squelette du XTPDP dont nous ferons l'étude dans la partie suivante. Son étude nous permettra d'avoir des informations complémentaires sur le XTPDP par comparaison des résultats. D'autre part, bien que le DMX soit la base de nombreux colorants xanthéniques tels que la fluorescéine et la rhodamine, qui ont fait l'objet de beaucoup d'études par spectroscopie d'absorption transitoire, aucun article à notre connaissance ne mentionne l'étude du DMX, même par cette même technique. Il nous semblait donc important de faire l'étude du DMX.

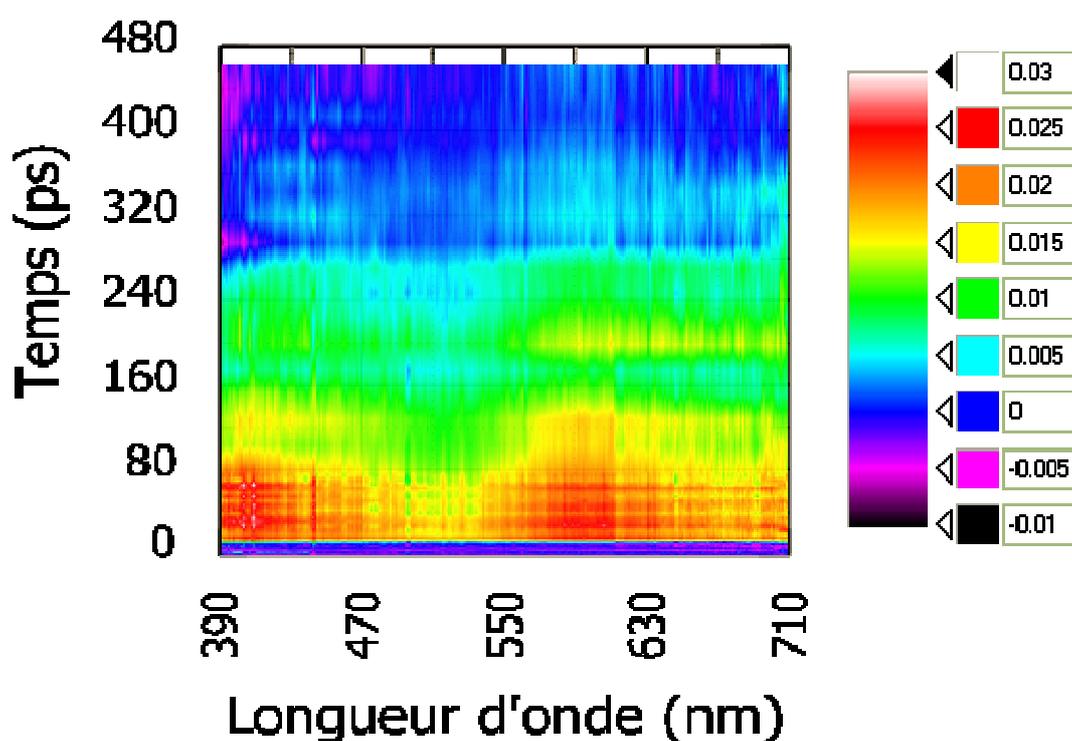
Rappelons les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaires du DMX (*figure 59*).



**figure 59** : Spectres d'absorption, d'émission ( $\lambda_{ex}=288\text{nm}$ ) et d'excitation ( $\lambda_{an} = 292\text{nm}$ ) stationnaires du DMX dans le DCM. La flèche bleue à 266 nm représente la longueur d'onde d'excitation utilisée.

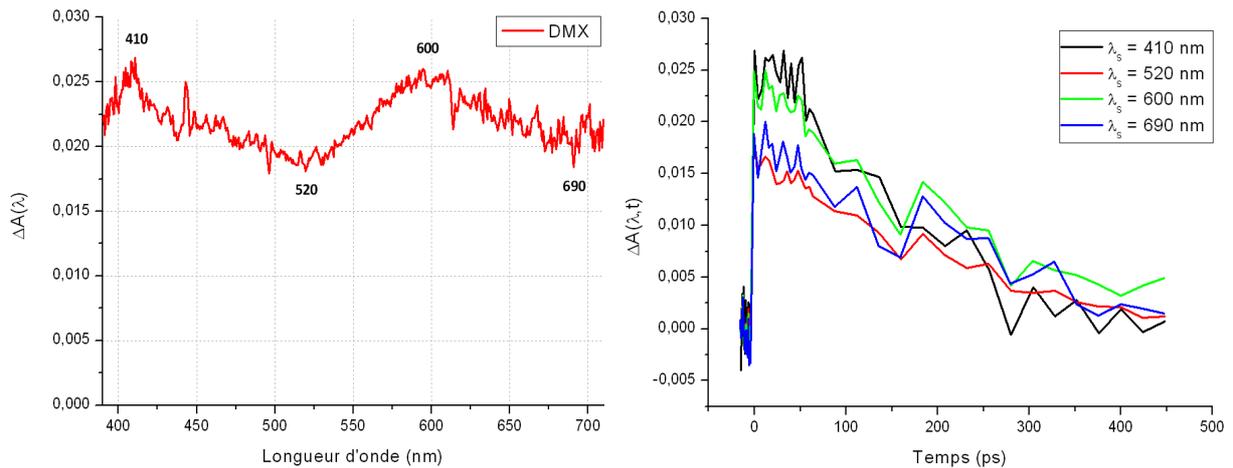
Seule la longueur d'onde d'excitation à 266 nm a pu être utilisée pour le DMX car il n'absorbe pas au-delà de 300 nm (*figure 59*). Vu l'allure des spectres stationnaires, on ne s'attend donc pas à de contribution négative, ni du blanchiment, ni de l'émission stimulée, dans le spectre d'absorption transitoire car l'émission est localisée entre 280 et 360 nm alors que le continuum s'étend entre 400 nm et 750 nm.

On peut voir sur la *figure 60*, la courbe de niveau obtenu par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde pour le DMX dans le DCM. La mesure a été faite en utilisant comme précédemment une impulsion de continuum de lumière blanche (entre 390 et 710 nm) en voie sonde et une impulsion pompe de 266 nm sur la voie pompe. L'énergie  $E_p$  en voie pompe est par contre de 6  $\mu\text{J}$  contre 1  $\mu\text{J}$  précédemment pour le XTPDP. Aucun signal n'a été observé en dessous de cette énergie. De plus, toutes les mesures ont été faites avec un angle de polarisation pompe sonde de  $54,7^\circ$  (angle magique) car aucun effet d'anisotropie n'a été constaté avec la variation de l'angle de polarisation entre la pompe et la sonde.



**figure 60:** Courbe de niveau obtenu par spectroscopie d'absorption femtoseconde du DMX dans le DCM avec  $\lambda_s = \text{continuum entre 390 et 710 nm}$ ,  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$ ,  $E_p = 6 \mu\text{J}$  et  $\Delta\vartheta = \vartheta_m$ .

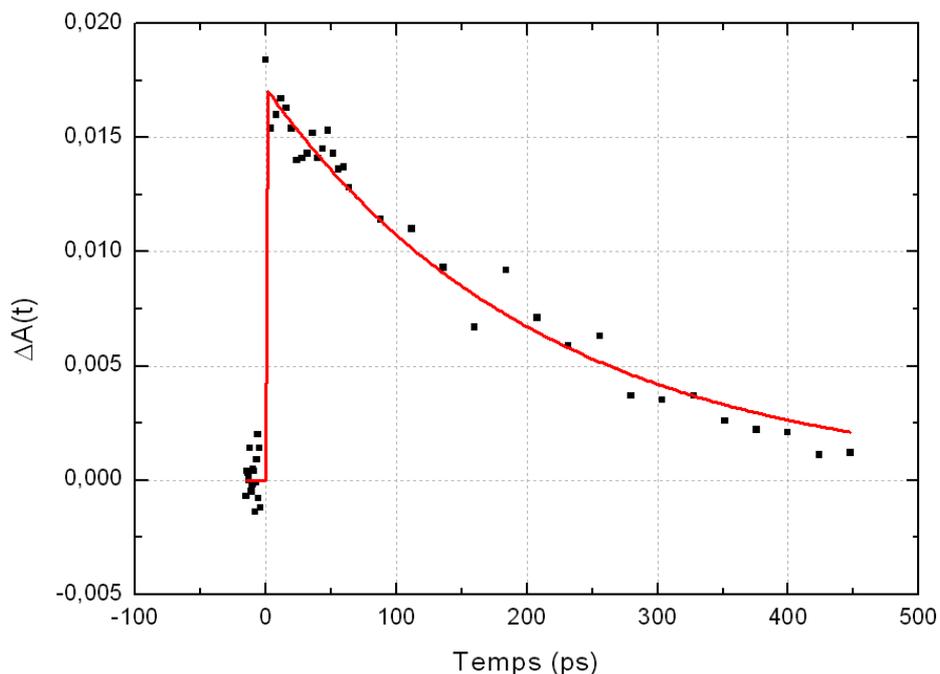
Le spectre obtenu (*figure 61*) est assez différent de celui du ligand XTPDP, il est constitué d'une bande large elle-même constituée de deux maxima à 410 nm et 600 nm et de deux minimums à 520 nm et 690 nm.



**figure 61:** Spectre obtenu par spectroscopie d'absorption femtoseconde au temps zéro du DMX dans le DCM à gauche. Cinétiques pour  $\lambda_s = 410$  nm, 520nm, 600nm et 690 nm à droite.

Les cinétiques aux maxima et aux minima sur la partie de droite de la *figure 61* montrent de manière qualitative, bien qu'elles soient très bruitées, qu'elles sont très semblables.

Sur la *figure 62* un ajustement de la cinétique correspondant à  $\lambda_s = 520$ nm :



**figure 62:** Cinétiques observées par spectroscopie d'absorption femtoseconde du DMX dans le DCM pour  $\lambda_s = 520$ nm et avec  $E_p = 6 \mu\text{J}$   $\lambda_p = 266$ nm.

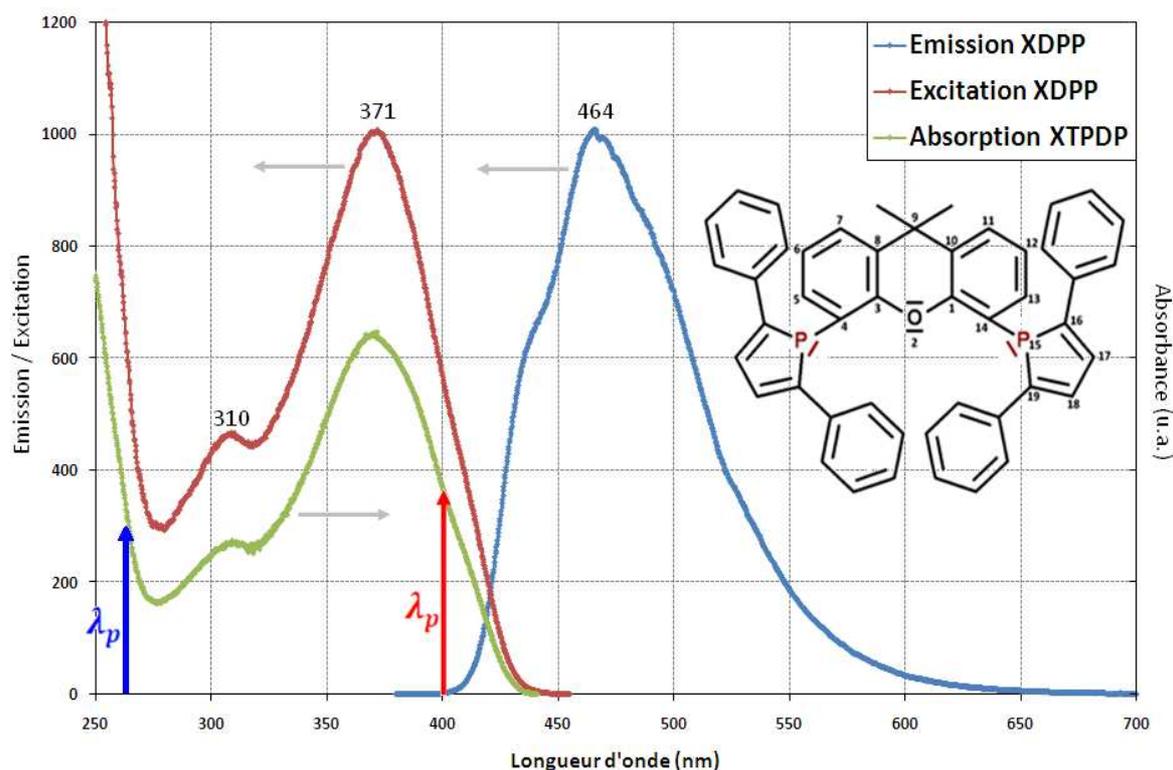
La décroissance est monoexponentielle avec un temps de déclin d'environ 210 ps. Il est à noter que les ajustements des cinétiques aux autres longueurs d'ondes sondes sont mono-exponentiels et du même ordre de grandeur que celui mesuré pour  $\lambda_s = 520$  nm.

## 6.3.3. Le 9,9'-diméthyl-4,14-di(16,19-diphénylphosphol)xanthène : XTPDP

## 6.3.3.1. Rappels

Une étude de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde similaire à celle effectuée sur le TPP a été réalisée sur le deuxième ligand le XTPDP, toujours dans le dichlorométhane.

Rappelons les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaire du XTPDP dans le dichlorométhane (*figure 63*).



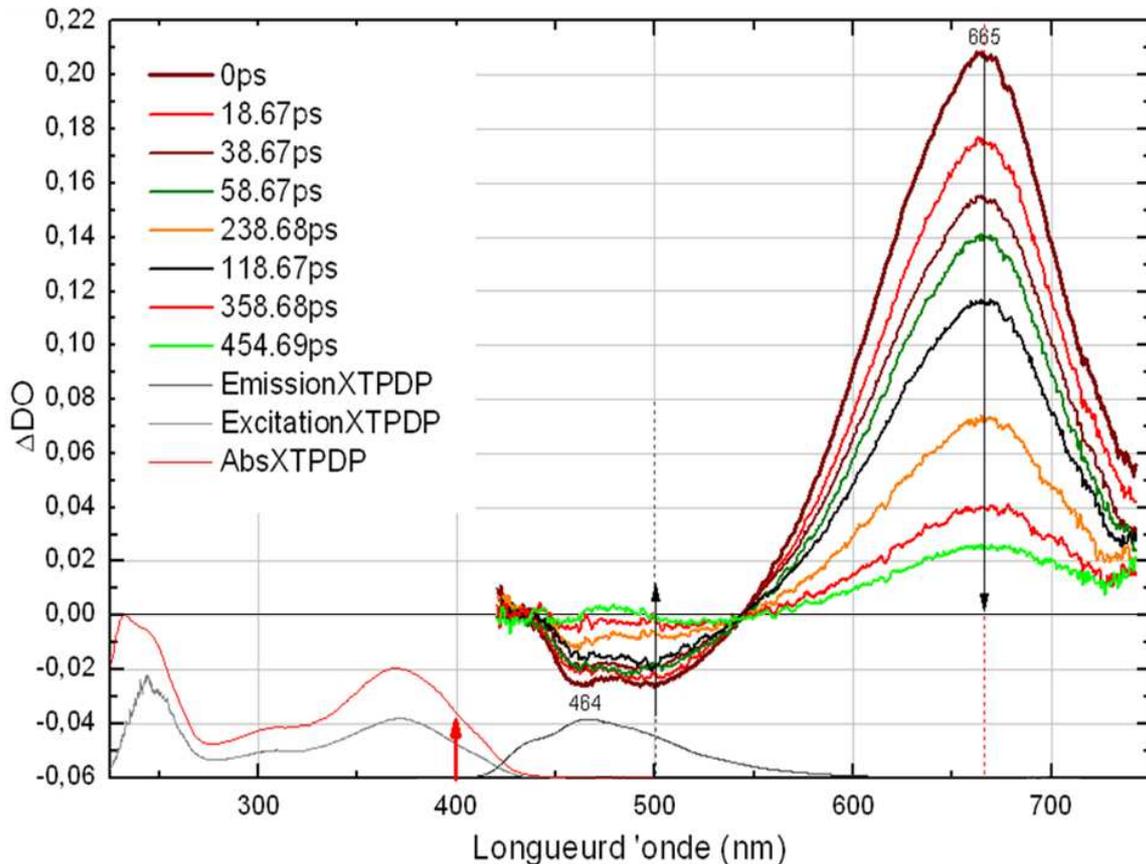
**figure 63:** Spectres d'absorption d'émission et d'excitation stationnaires du ligand XTPDP dans le DCM. La flèche bleue et la flèche rouge respectivement à 266 nm et 400 nm représentent les deux impulsions pompe d'excitation utilisées.

Comme pour le ligand TPP, les mesures ont été faites dans un premier temps avec une longueur d'onde pompe à 400 nm puis avec une longueur d'onde pompe de 266 nm et une énergie de 1  $\mu$ J. Pour le XTPDP cette énergie représente aussi le seuil au dessus duquel l'échantillon n'est plus stable sous irradiation. Cette constatation expérimentale se vérifie par le calcul des fluences à ces longueurs d'ondes d'excitation. En effet à 1  $\mu$ J, comme nous l'avons déjà dit précédemment pour le TPP, dans nos conditions expérimentales la fluence de mesure est de  $8 \cdot 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup>. Cette fluence est inférieure aux fluences de saturation du XTPDP à 266 nm ( $F_S^{XTPDP}(266 \text{ nm}) = 1,55 \cdot 10^{-2}$  J/cm<sup>2</sup>) et à 400 nm ( $F_S^{XTPDP}(400 \text{ nm}) = 0,87 \cdot 10^{-2}$  J/cm<sup>2</sup>) (*Annexe 3*). L'échantillon est donc stable aux fluences utilisées.

## 6.3.3.2. Etude dynamique pour une excitation à 400 nm

## - Spectres d'absorption transitoire :

Sur la *figure 64* sont présentés les spectres d'absorption transitoire résolu en temps obtenus en configuration pompe - sonde parallèle.



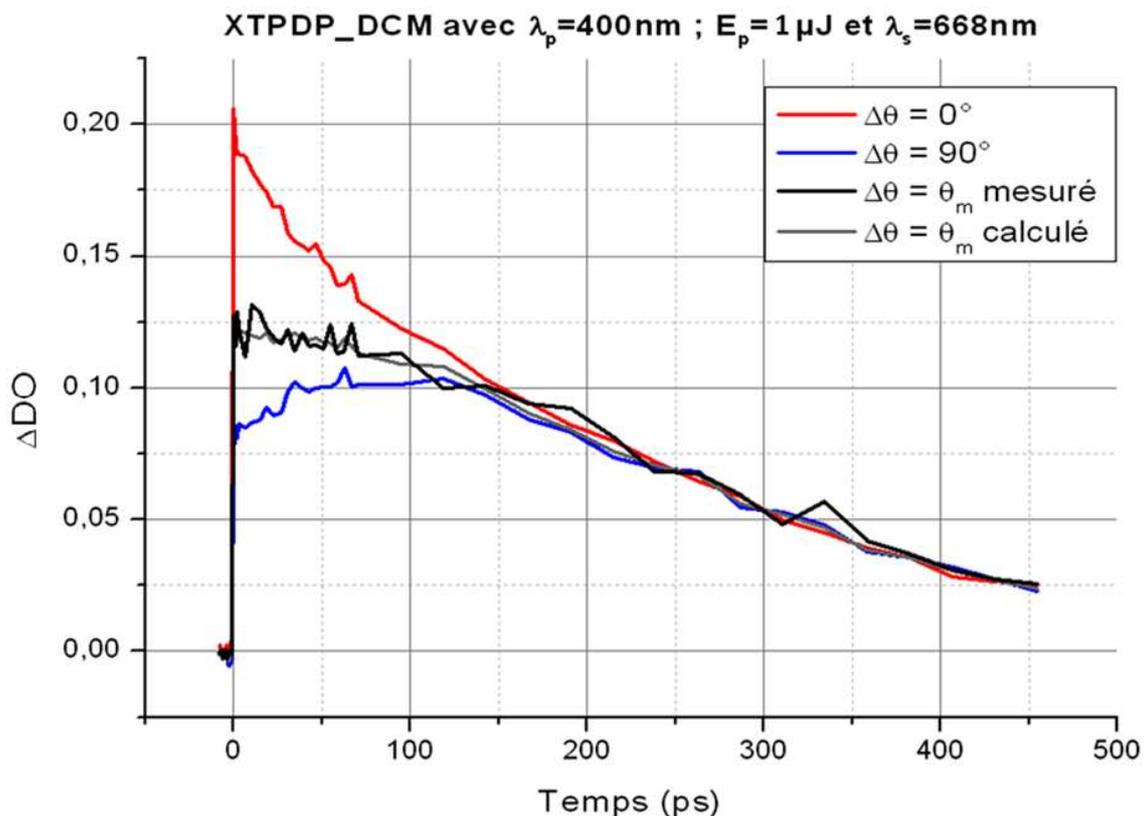
**figure 64:** Spectres  $\Delta DO(\lambda, t)$  obtenus par spectroscopie d'absorption femtoseconde du XTPDP dans le DCM avec  $\lambda_s = \text{continuum}$  entre 420 et 750 nm,  $\lambda_p = 400$  nm,  $E_p = 1 \mu\text{J}$  et  $\Delta\theta = 0^\circ$ .

De la même manière que pour le TPP, au temps zéro on retrouve la bande d'absorption transitoire positive à 665 nm et une bande négative autour de 500 nm. Cette dernière ressemble beaucoup à la bande de fluorescence. Elle est donc attribuable à l'émission stimulée. Néanmoins, le signal remonte vers les longueurs d'ondes plus courtes, ce qui indique la présence d'une absorption transitoire qui compense l'émission stimulée et le blanchiment. En particulier, on ne retrouve pas la bande d'absorption transitoire à 460 nm, très visible dans le cas du ligand TPP avec une excitation à 400 nm.

- *Cinétiques et anisotropie :*

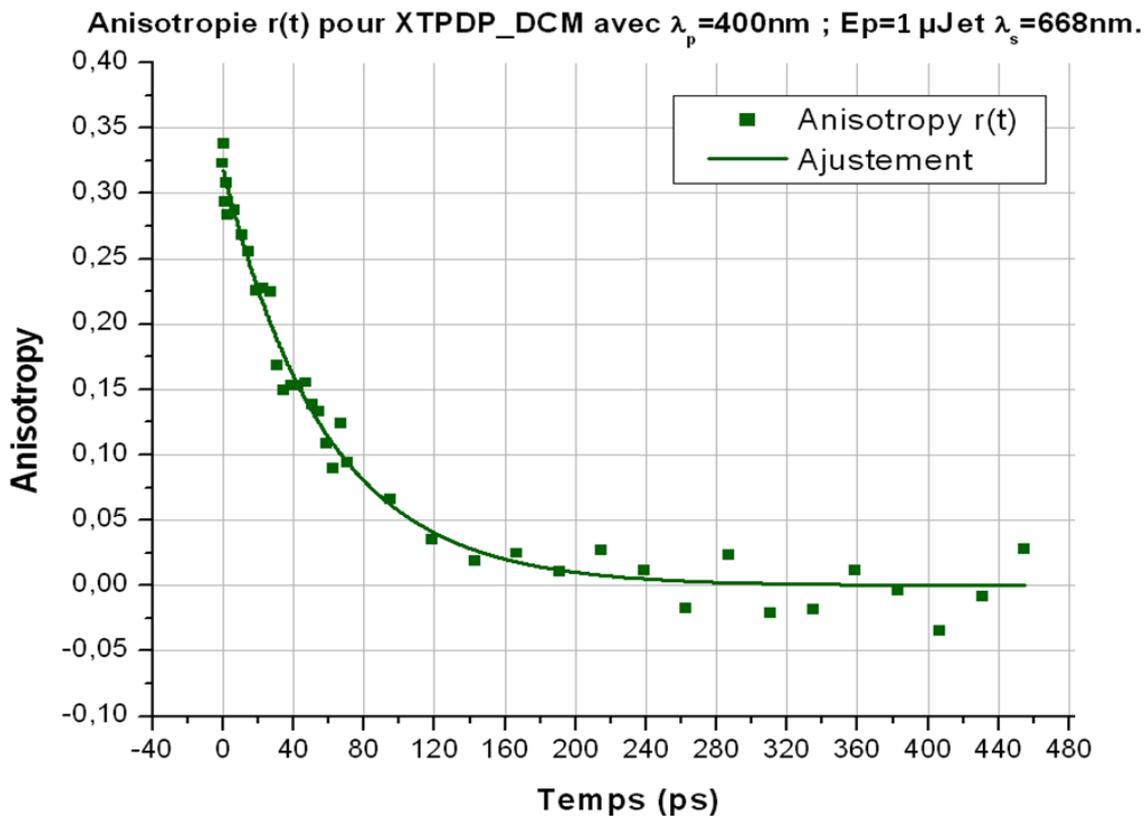
Les cinétiques  $\Delta A_{\parallel}(t)$  et  $\Delta A_{\perp}(t)$ , pour une longueur d'onde sonde de 665 nm, sont représentées sur la *figure 65*. A titre indicatif, la cinétique à angle magique  $\Delta A_{\theta_m}(t)$  calculée à partir des deux cinétiques  $\Delta A_{\parallel}(t)$  et  $\Delta A_{\perp}(t)$  est aussi représentée sur la *figure 65*. On constate une anisotropie du signal aux temps courts. Au temps longs, dans les 3 cas, le signal du XTPDP décline avec un temps caractéristique de 250 ps. Ceci correspond à la montée rapide (230 ps) de la fluorescence du XTPDP mesurée par comptage de photon ce qui laisse supposer que l'état responsable du signal observé à 665 nm est un précurseur de l'état fluorescent aux temps longs.

En se référant à la *figure 64*, la présence d'un point  $\Delta A=0$  à 540 nm laisse entendre que l'émission stimulée et l'absorption transitoire sont issues du même état, l'état précurseur mentionné ci-dessus. Mais nous n'avons actuellement pas de modèle qui permet d'expliquer le fait que la bande négative assimilée à l'émission stimulée apparaît instantanément mais devient nulle en 450 ps alors que la durée de vie de fluorescence mesurée par comptage de photon est de 4 ns (*figure 51*).



**figure 65** : Comparaison des cinétiques :  $\Delta A_{\parallel}(t)$ ,  $\Delta A_{\perp}(t)$  et  $\Delta A_{\theta_m}(t)$  calculées et mesurées par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde du XTPDP dans le DCM pour  $\lambda_s = 668\text{ nm}$  et avec  $\lambda_p = 400\text{ nm}$  et  $E_p = 1\mu\text{J}$ .

Le calcul de l'anisotropie et son ajustement permettent de déterminer le temps de diffusion rotationnelle  $\tau_r$  du XTPDP dans le DCM avec une longueur d'onde pompe de 400 nm (*figure 66*).



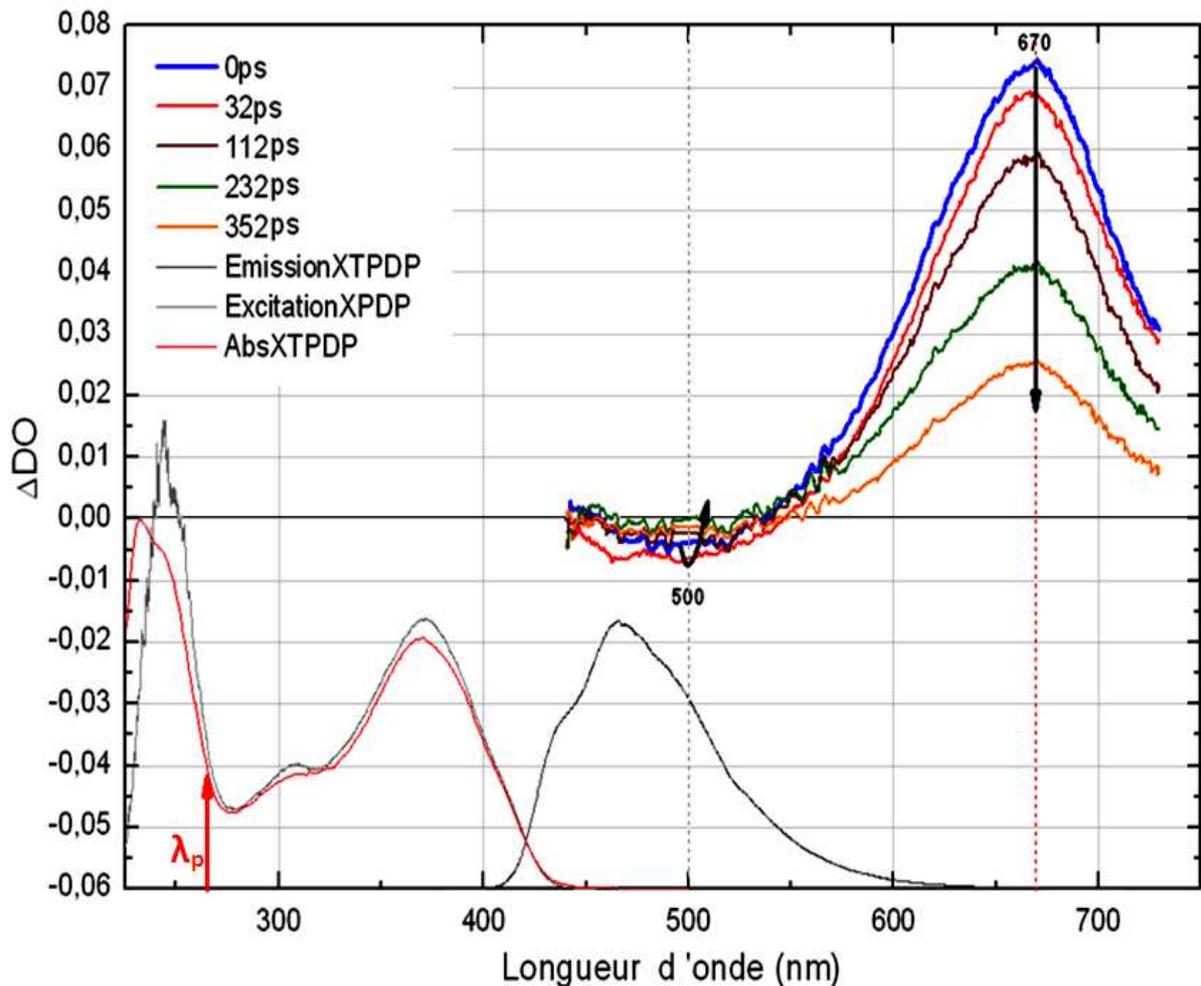
**figure 66** : Anisotropie  $r(t)$  calculée à partir des signaux perpendiculaire et parallèle du XTPDP dans le DCM avec  $\lambda_p = 400 \text{ nm}$ ,  $E_p = 1 \mu\text{J}$  et  $\lambda_s = 668 \text{ nm}$ .

Le temps de diffusion rotationnelle  $\tau_r$  est de 58 ps, ce qui est supérieur au temps déterminé pour le TPP dans des conditions identiques. Il était de 37 ps pour le TPP.

### 6.3.3.3. Etude dynamique pour une excitation à 266 nm

- Spectres d'absorptions transitoires :

La même série de mesures a été réalisée sur le XTPDP dans le DCM mais avec une longueur d'onde pompe à 266 nm car on excite la molécule dans le pied de la bande d'absorption dont le maximum se situe à 243 nm. Que se soit en configuration perpendiculaire ou parallèle, les signaux enregistrés ont la même allure générale que précédemment mais sont beaucoup moins intenses par rapport à 400 nm. Les spectres d'absorption transitoires résolus en temps  $\Delta DO(\lambda, t)$  sont représentés sur la *figure 67*.



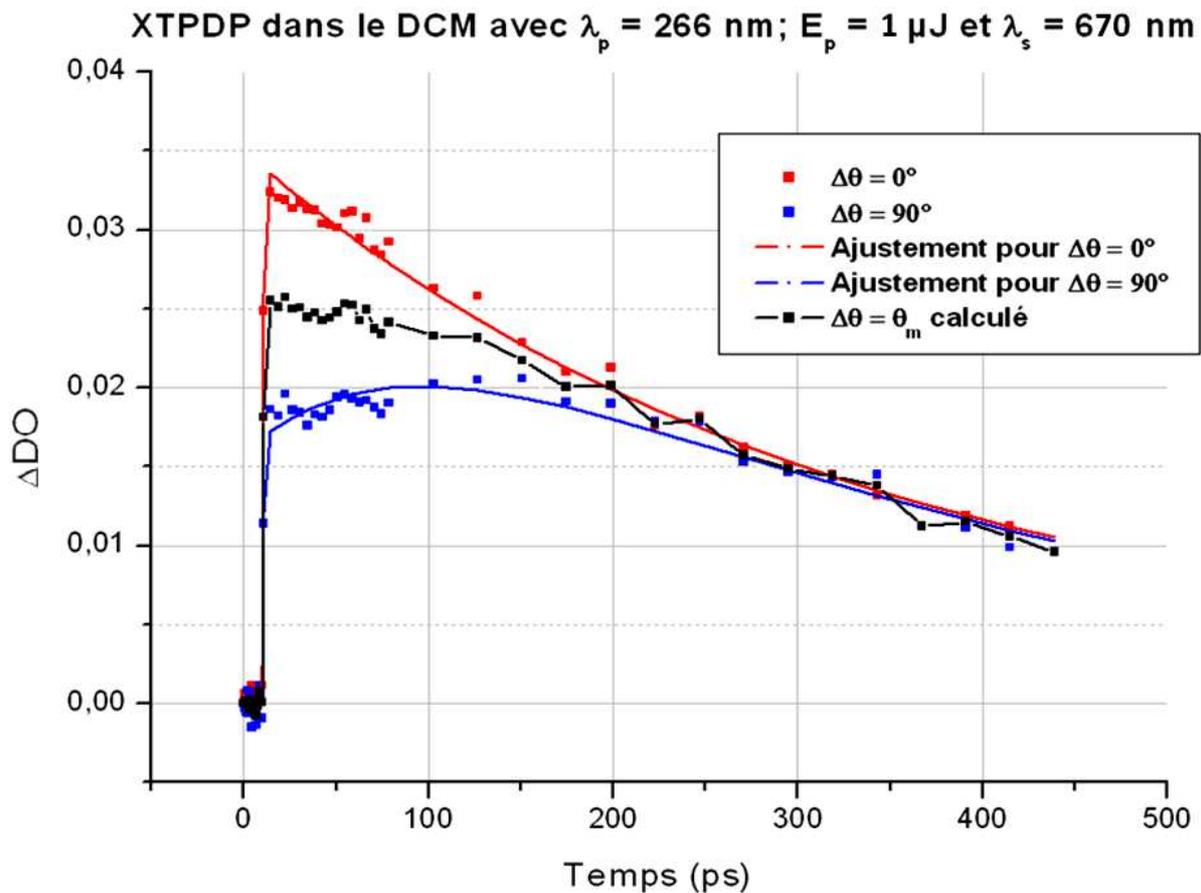
**figure 67:** Spectres  $\Delta DO(\lambda, t)$  obtenus par spectroscopie d'absorption femtoseconde du XTPDP dans le DCM avec  $\lambda_s =$  continuum entre 440 et 750 nm,  $\lambda_p = 266$  nm,  $E_p = 1 \mu J$  et  $\Delta\theta = 0^\circ$ .

De la même manière qu'en excitant à 400 nm, les spectres d'absorptions transitoires s'étendent entre 440 nm et 750 nm et présentent un maximum et un minimum respectivement vers 670 nm et 500 nm (figure 67).

La bande positive à 670 nm correspond à l'absorption transitoire alors que la large bande négative centrée à 500 nm est certainement due à l'émission stimulée. Cette dernière est compensée par une absorption transitoire vers des longueurs d'ondes plus courtes.

- *Cinétiques :*

La figure 68 représente la cinétique parallèle, la cinétique perpendiculaire et la cinétique à angle magique du XTPDP dans le DCM pour une longueur d'onde sonde de 670 nm et une excitation pompe de 266 nm. La cinétique à angle magique a été obtenue à partir des deux cinétiques  $\Delta A_{//}(t)$  et  $\Delta A_{\perp}(t)$ . Les ajustements de la cinétique parallèle et de la cinétique perpendiculaire ont été obtenus grâce à l'équation [23].



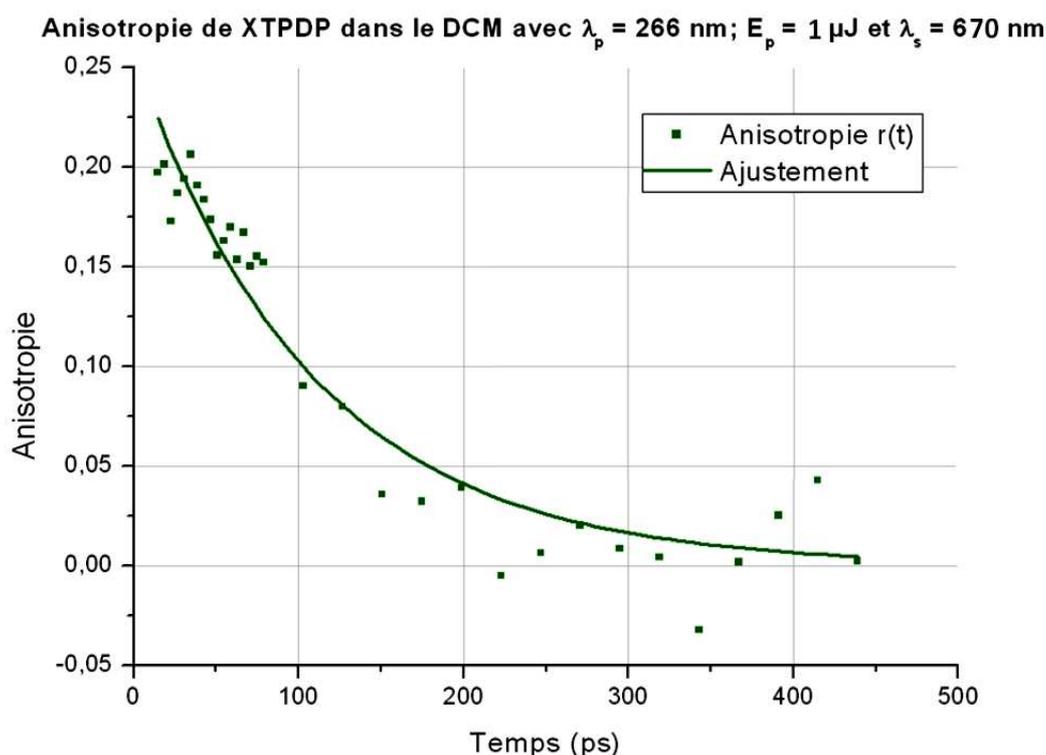
**figure 68:** Comparaison des cinétiques observées par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde :  $\Delta A_{\parallel}(t)$ ,  $\Delta A_{\perp}(t)$  et  $\Delta A_{\theta_m}(t)$  du XTPDP dans le DCM avec  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$ ,  $E_p = 1 \mu\text{J}$  et  $\lambda_s = 670 \text{ nm}$ .

De la même manière que précédemment, on constate sur la *figure 68* la présence de l'anisotropie du signal aux temps courts sur les cinétiques  $\Delta A_{\parallel}(t)$  et  $\Delta A_{\perp}(t)$ . Le signal total au temps plus long décline avec un temps caractéristique d'environ 340 ps. Encore une fois l'incertitude sur le temps de déclin du signal d'absorption différentielle totale est très grande car elle est supérieure à l'intervalle temporel sondé.

- *Anisotropie :*

L'anisotropie  $r(t)$  précédemment constatée ainsi que son ajustement sont présentés sur la *figure 69*. Le temps de diffusion rotationnelle  $\tau_r$  qui en résulte est de 81 ps. C'est un temps qui est supérieur au temps de diffusion rotationnelle extrait de l'ajustement pour une excitation pompe de la molécule à 400 nm (58 ps). Un calcul similaire à TPP a permis de déterminer grâce à la relation de Stokes-Einstein-Debye un temps  $\tau_r = 60 \text{ ps}$  pour XTPDP considéré comme sphérique. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale

Le fait que  $\tau_r$  soit plus important dans le cas du XTPDP que du TPP n'est pas étonnant. En effet le XTPDP est une molécule beaucoup plus volumineuse que le TPP. Ce qui explique que, dans un même solvant, elle mette plus de temps à se réorienter avant de pouvoir émettre un rayonnement polarisé dans la direction de polarisation du faisceau sonde.



**figure 69** : Anisotropie  $r(t)$  calculée à partir des signaux perpendiculaire et parallèle de XTPDP dans le DCM à  $\lambda_s = 670$  nm avec  $\lambda_p = 266$  nm.

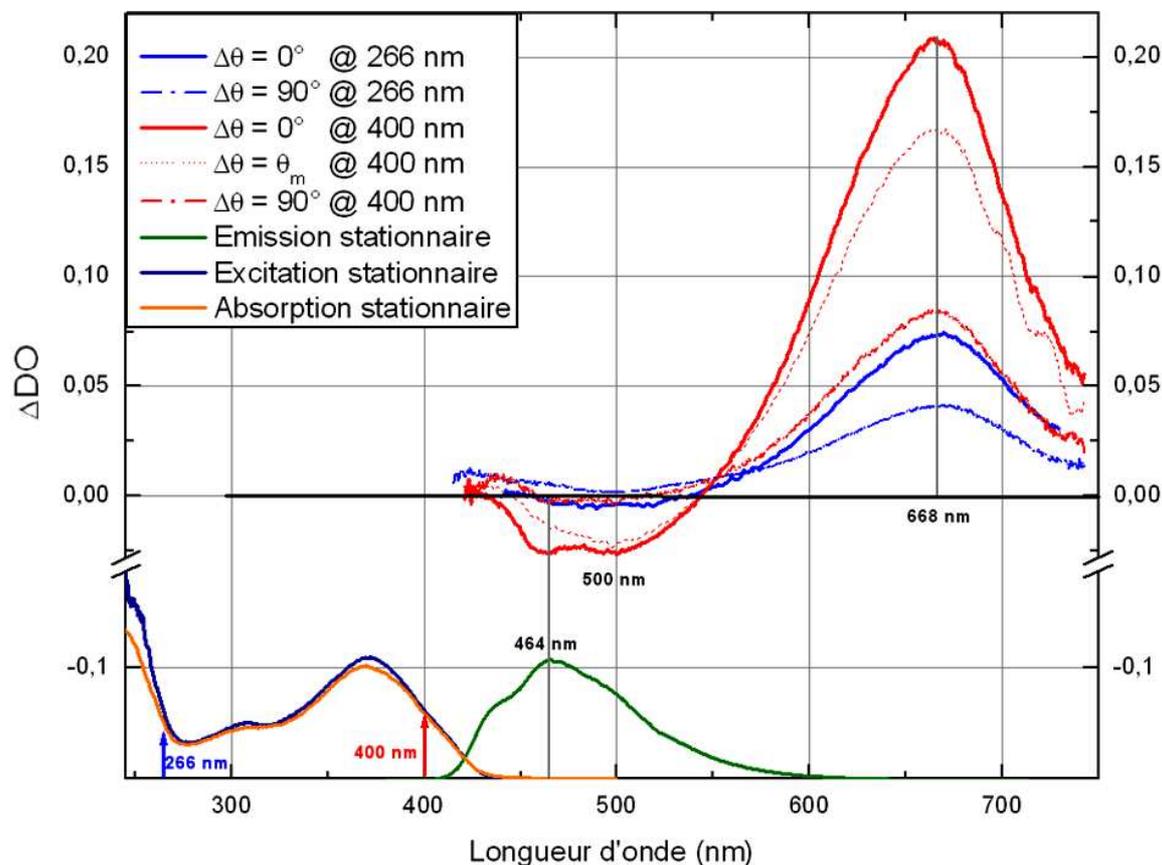
Rappelons que, pour le ligand TPP, nous avons un temps de diffusion rotationnelle supérieur pour une excitation à 400 nm que pour une excitation à 266 nm. Nous avons interprété ceci comme étant dû au fait que l'excitation à 266 nm génère une population plus « chaude » dans l'état  $S_1$  que pour une excitation à 400 nm, ainsi réduisant l'interaction soluté-solvant.

Dans le cas du XTPDP, nous observons le contraire. Nous ne savons pas expliquer l'origine exacte de cette inversion, cependant nous pouvons avancer l'hypothèse que l'excitation à 266 nm provoque un changement de structure de conformation différente qu'à 400 nm. L'anisotropie est très sensible à la forme des molécules.

Echantillon	$\lambda$ (pompe) (nm)	$\lambda$ (sonde) (nm)	E (pompe)	$\tau_r$	$\tau_{rc}$
TPP _ DCM	266	670	1 $\mu\text{J}$	19 ps	40 ps
	400			37 ps	
XTPDP _ DCM	266			81 ps	60 ps
	400			58 ps	

**tableau 4** : Temps caractéristiques du déclin d'anisotropie mesuré  $\tau_r$  et calculé  $\tau_{rc}$  pour les deux ligands TPP et XTPDP.

Il est intéressant de comparer les spectres au temps zéro pour les différentes configurations de polarisation et d'excitation étudiées. On peut voir sur la *figure 70* une telle comparaison pour le XTPDP. Ces spectres sont mis en parallèle avec les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaires du ligand XTPDP.



**figure 70:** Comparaison des spectres d'absorption transitoire au temps zéro du ligand XTPDP dans les différentes configurations étudiées et confrontation de ces résultats aux spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaires.

De ces comparaisons, il en résulte tout d'abord la confirmation que les spectres ont des allures similaires quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée. On a bien une bande d'absorption transitoire avec un maximum à 670 nm et une deuxième bande négative à 500 nm. Par ailleurs, les signaux obtenus à partir d'une excitation à 400 nm, sont plus intenses que ceux obtenus à partir d'une excitation à 266 nm comme nous l'avons déjà constaté.

Rappelons que la bande négative autour de 500 nm est due à l'émission stimulée. Plus particulièrement, l'épaule observé à 464 nm sur le spectre d'absorption transitoire pour une longueur d'onde pompe de 400 nm est superposable à l'émission stationnaire de la molécule XTPDP. Or, cette bande négative est nettement moins intense pour une excitation à 266 nm (*figure 70*). On peut évoquer la possibilité que l'excitation à 266 nm génère une population plus « chaude » à l'état excité  $S_1$ . Ainsi une distribution sur un plus grand nombre de niveaux vibrationnels dans l'état  $S_1$  modifiera la concurrence entre l'émission stimulée et l'absorption transitoire.

**Conclusion :**

Le but de cette partie était de mieux caractériser la dynamique du ligand XTPDP seul afin de mieux comprendre le système or-XTPDP. Nous avons pour cela d'abord étudié les deux molécules constituant du XTPDP : le TPP et le DMX.

A noter, pour les ligands phosphore, une énergie d'excitation de 1  $\mu\text{J}$  à 266 nm suffit pour effectuer les mesures des spectres d'absorption transitoire alors qu'il faut monter à 6  $\mu\text{J}$  pour le DMX. Par conséquent, il n'est pas étonnant de ne pas retrouver le signal du DMX dans celui du XTPDP. Il en résulte que la spectroscopie dynamique du XTPDP est très similaire à celle du TPP.

#### 6.4. Etude dynamique par spectroscopie femtoseconde des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP dans le dichlorométhane

Avant de présenter nos résultats sur les NP d'or fonctionnalisées, nous présentons très brièvement quelques résultats issus de la littérature. En effet, dans des publications visant à étudier la dynamique de nanoparticules d'or par spectroscopie ultrarapide, un blanchiment de la bande plasmon (voir chapitre 2) a été observé (T.S. Ahmadi et al., (94)) (W.S. Fann et al., (95)) (C.-K. Sun et al., (96)). Ce blanchiment décline d'une façon multi-exponentielle. Un premier déclin de l'ordre de quelques picosecondes est suivi par un deuxième déclin de plusieurs dizaines, voir centaines de picosecondes. D'une façon générale, le premier déclin est attribué à une relaxation par couplage électron-phonon et le deuxième à une relaxation par couplage phonon-phonon. En d'autres termes, on observe une transformation de l'énergie d'excitation électronique en énergie vibrationnelle suivi par une thermalisation de cette dernière.

Les NP d'or fonctionnalisées étudiées dans le cadre de cette thèse constituent un nouveau type de fonctionnalisation. Pour les études dynamiques, nous n'avions à notre disposition que 3 longueurs d'onde d'excitation à 266 nm, 400 nm et 800 nm. Nous ne pouvions donc pas exciter directement la bande plasmon à 540 nm. Parmi les différents phénomènes possibles dans ces structures, on peut envisager un transfert d'énergie ou d'électron entre l'état excité du ligand et le métal comme le montre les références suivantes : F. Cannone et al. (81), R. Ruppin (97), S. Bhowmick et al. (98), G.P. Wiederrecht et al. (99). Nous avons alors porté une attention particulière à la mise en évidence d'un tel processus dans nos études dynamiques.

Lors des différentes synthèses, plusieurs échantillons de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le XTPDP (Au\_XTPDP) ont été obtenus à différents niveaux de purification. Nous avons donc mené les expériences de spectroscopie d'absorptions transitoire femtoseconde sur ces différents échantillons, ceci nous permettra de mettre en évidence l'importance de la pureté des échantillons de nanoparticules fonctionnalisées.

De manière générale, pour les trois solutions de nanoparticules aux puretés différentes, on constate que l'absorbance à 266 nm est supérieur à celui à 400 nm (*figure 71*, *figure 76* et *figure 79*). Ce constat est inversé par rapport au ligand. Nous avons montré que, pour le XTPTP, les mesures d'absorption transitoire étaient plus intenses avec une excitation à 400 nm. Par analogie, on peut donc penser que les mesures sur le ligand seront plus intenses avec une excitation à 266 nm. Les mesures ont effectivement montré que le niveau d'absorption avec une excitation à 400 nm était très faible et difficile à mesurer. C'est pour cette raison que nous avons étudié les nanoparticules avec une excitation fixée à 266 nm. De plus, on a constaté que pour une excitation à 266 nm avec une énergie de 1  $\mu\text{J}$ , l'énergie utilisée dans le cas des ligands phospholes n'était pas suffisant pour enregistrer le signal. Il faut effectivement monter l'énergie jusqu'à 6  $\mu\text{J}$  pour obtenir, pour les nanoparticules, un signal exploitable.

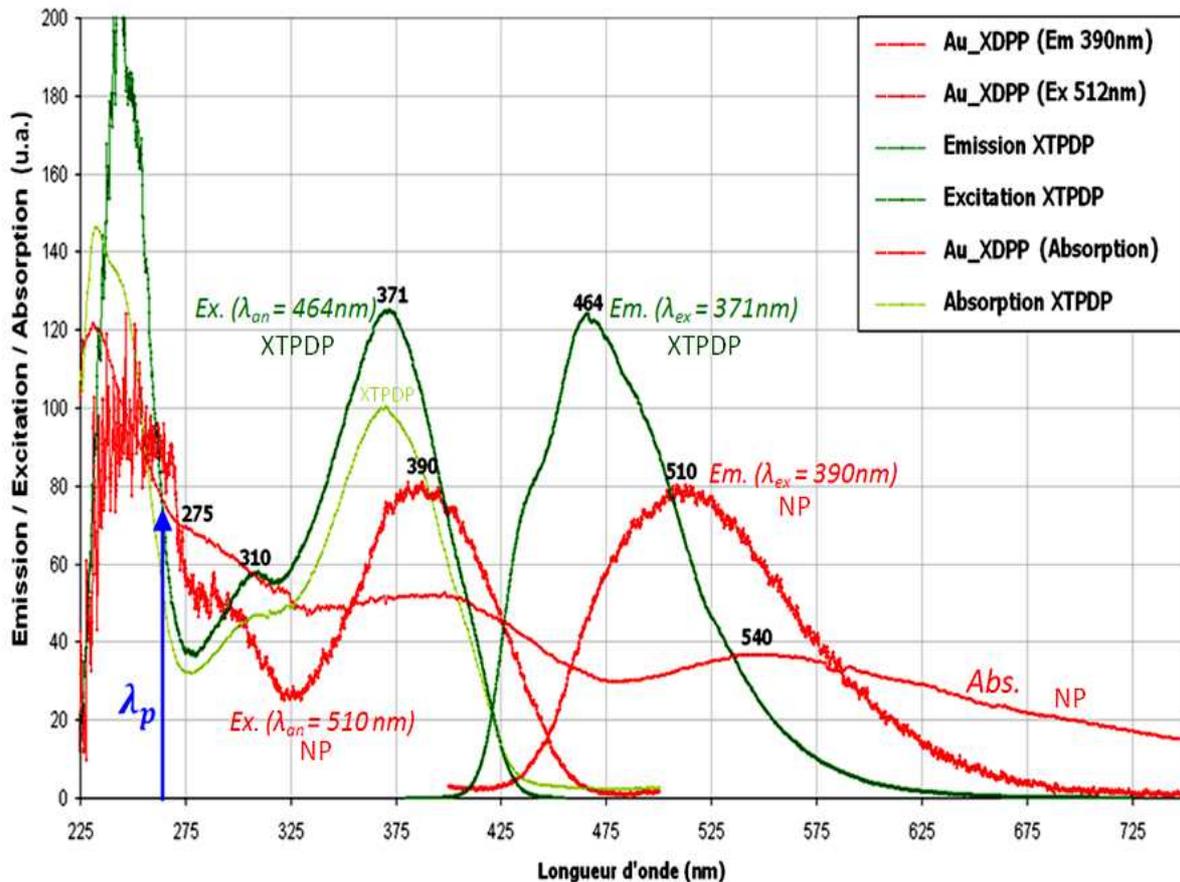
Par contre, la voie sonde est toujours une impulsion de continuum de lumière blanche entre 400 et 750 nm comme précédemment.

De plus, dans le cas de ces trois solutions de nanoparticules, aucune anisotropie du signal n'a été mesurée. Toutes les mesures ont donc été faites avec un angle entre les polarisations de la pompe et de la sonde fixées à angle magique (54,7°).

## 6.4.1. Nanoparticules Au\_XTPDP pures

## 6.4.1.1. Rappels

Dans un premier temps, nous allons étudier les nanoparticules pures par cette même technique. Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaires du XTPDP seul et des nanoparticules purifiées sont rappelés sur la *figure 71*. L'absorption présente une bande très large qui couvre toute la gamme spectrale visible avec deux maxima à 400 nm et 540 nm. La bande centrée à 540 nm correspond à la bande plasmon. L'émission stationnaire des nanoparticules présente également une bande très large, son maximum se situe à 510 nm.

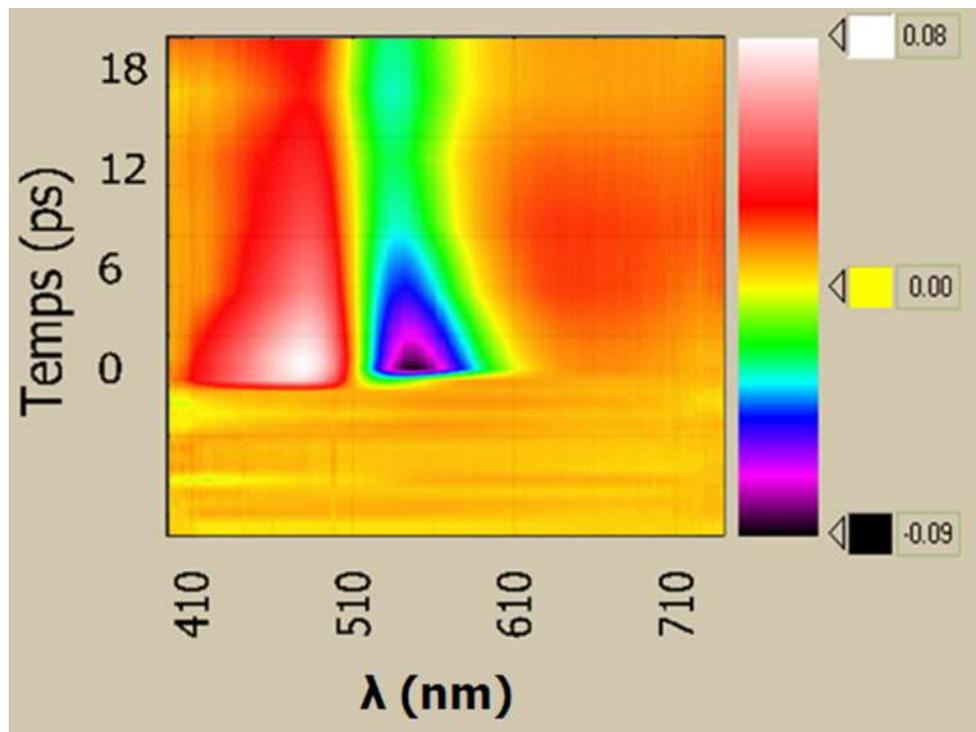


**figure 71:** Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation stationnaires du XTPDP seul comparés à ceux des nanoparticules purifiées.

Etant donné la présence des bandes d'absorption et d'émission stationnaires si larges et dans l'hypothèse de l'absence d'une bande d'absorption transitoire, on peut s'attendre à un signal négatif aux temps courts sur toute la plage spectrale étudiée et en particulier entre 450 nm et 600 nm. La courbe de niveau du signal d'absorption transitoire  $\Delta DO(\lambda, t)$  est présenté sur la *figure 72*.

## 6.4.1.2. Etude dynamique pour une excitation à 266 nm

- Spectres d'absorptions transitoires :



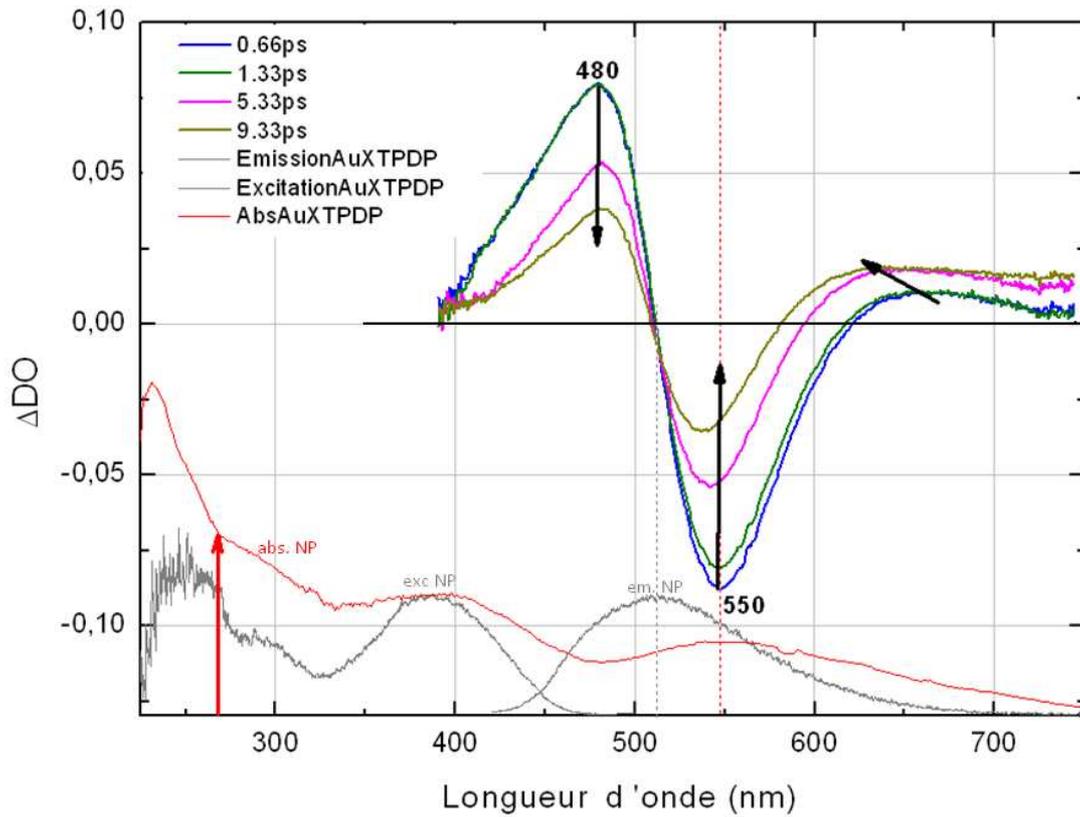
**figure 72:** courbe de niveau du signal d'absorption transitoire résolu en temps  $\Delta DO(\lambda, t)$  des NP d'or Au\_XTPDP purifiées en solution dans le DCM avec  $\lambda_s = \text{continuum}$  entre 395 et 740 nm,  $\lambda_p = 266$  nm,  $E_p = 6 \mu\text{J}$  et  $\Delta\vartheta = \vartheta_m$ .

On observe (figure 72), deux bandes d'absorptions transitoires intenses, une à 480 nm et une autre moins intense avec un maximum au temps zéro vers 650 nm. Une bande négative est observée avec une amplitude équivalente à la bande d'absorption centrée à 480 nm à la position de la bande plasmon (550 nm). En accord avec la littérature évoquée en introduction de cette partie, nous pouvons attribuer cette bande au « blanchiment » de la bande plasmon, même s'il peut y avoir une contribution faible de l'émission stimulée. Dans ce contexte, nous rappelons que la bande plasmon est une onde collective d'électrons de surface. Pour le système actuel Au\_XTPDP, cette onde peut être partiellement délocalisée sur le ligand. Le « blanchiment » de la bande plasmon pourrait dans ce cas être une indication d'un déplacement de cette onde vers le ligand excité. Les nanoparticules fonctionnalisées se comporteraient comme un objet unique au sein duquel les entités or et chromophore sont fortement couplées. Pour  $\lambda_p = 266$  nm on excite le système de manière privilégiée dans les transitions électroniques provenant du ligand, on dépeuple alors l'état fondamental unique du système d'où l'observation du blanchiment instantané de la bande plasmon.

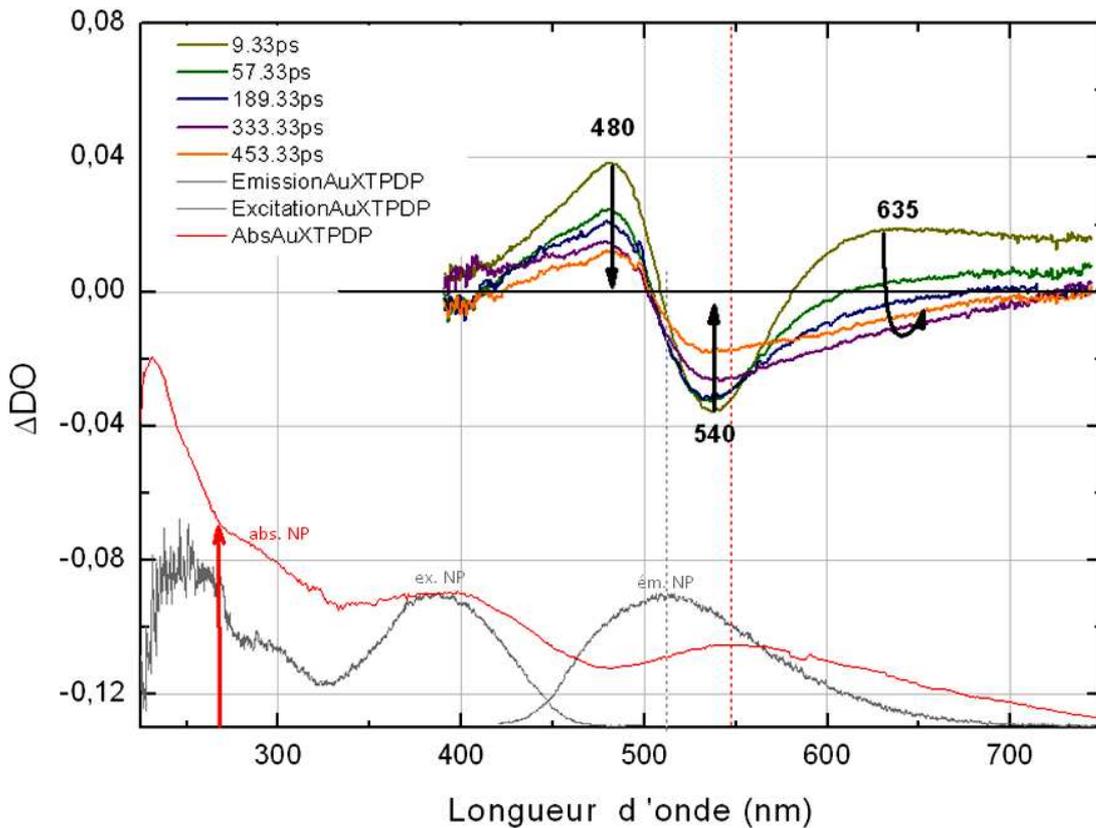
D'une façon générale, les spectres d'absorption transitoire des nanoparticules d'or fonctionnalisées montrent une dynamique plus complexe que celles des ligands notamment des déplacements spectraux décrits ci-dessous.

Pour plus de clarté, nous avons décomposé ce spectre 3D en deux intervalles temporels : de 0,66 ps à 9,33 ps (*figure 73*) et de 9,33 à 453,33 ps (*figure 74*).

Sur la *figure 73* on observe l'apparition instantanée de la bande d'absorption transitoire à 480 nm et le blanchiment à 550 nm. La forme de type « courbe de dispersion » laisse penser que les largeurs réelles des deux bandes sont considérablement plus grandes. Cette figure montre aussi, qu'au-delà d'une picoseconde les signaux des deux bandes centrées à 480 nm et 540 nm décroissent en moins de 10 ps. Parallèlement à ce processus, il y a un rétrécissement du blanchiment qui est à l'origine du déplacement vers des longueurs d'ondes plus courtes du maximum apparent de la bande autour de 660 nm. On peut noter l'existence d'un point isobéstique à 510 nm. Ce qui laisse penser qu'un seul état est à l'origine de l'absorption transitoire à 480 nm et du blanchiment à 540 nm. En revanche, l'absorption transitoire qui persistante autour de 660 nm a forcément une autre origine.



**figure 73:** Spectre d'absorption transitoire des NP pures entre 0,66 et 9,33 ps avec  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$ ,  $E_p = 6 \mu\text{J}$  et  $\Delta\vartheta = \vartheta_m$ .

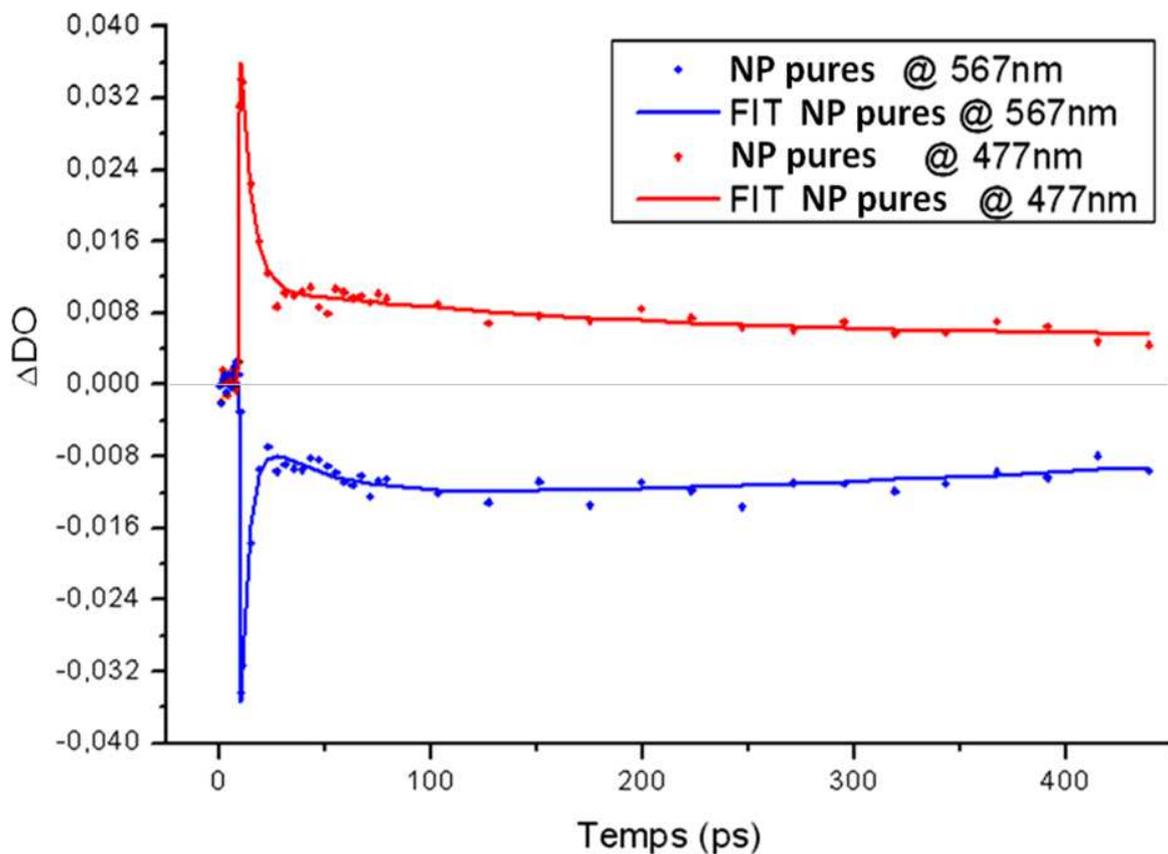


**figure 74 :** Spectre d'absorption transitoire des NP pures entre 9,33 et 453,33 ps avec  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$ ,  $E_p = 6 \mu\text{J}$  et  $\Delta\vartheta = \vartheta_m$ .

La *figure 74* montre quant à elle que la continuation de la décroissance des deux bandes centrées à 480 nm et 540 nm est très ralentie par rapport à l'évolution dans les 10 premières picosecondes. On remarque un changement important dans le spectre au-delà de 200 ps. La bande négative centrée à 540 nm s'élargit jusqu'à 750 nm et reste négative. En même temps, la bande d'absorption transitoire positive à 635 nm décroît jusqu'à disparaître au-delà d'environ 200 ps pour être remplacée par un blanchiment et/ou l'émission stimulée.

- *Cinétiques :*

La *figure 75* présente les cinétiques  $\Delta DO(t)$  pour les longueurs d'ondes sondes choisies à 477 nm et 567 nm pour mieux caractériser la bande d'absorption ainsi que la bande de blanchiment / émission stimulée. Aux temps courts, un déclin très rapide pour les deux cinétiques suivi d'un déclin plus long est observé pour les deux longueurs d'ondes sondes. En comparant ces cinétiques avec ceux des ligands, nous pouvons constater que les déclins rapides sont propres à la présence de nanoparticules d'or.



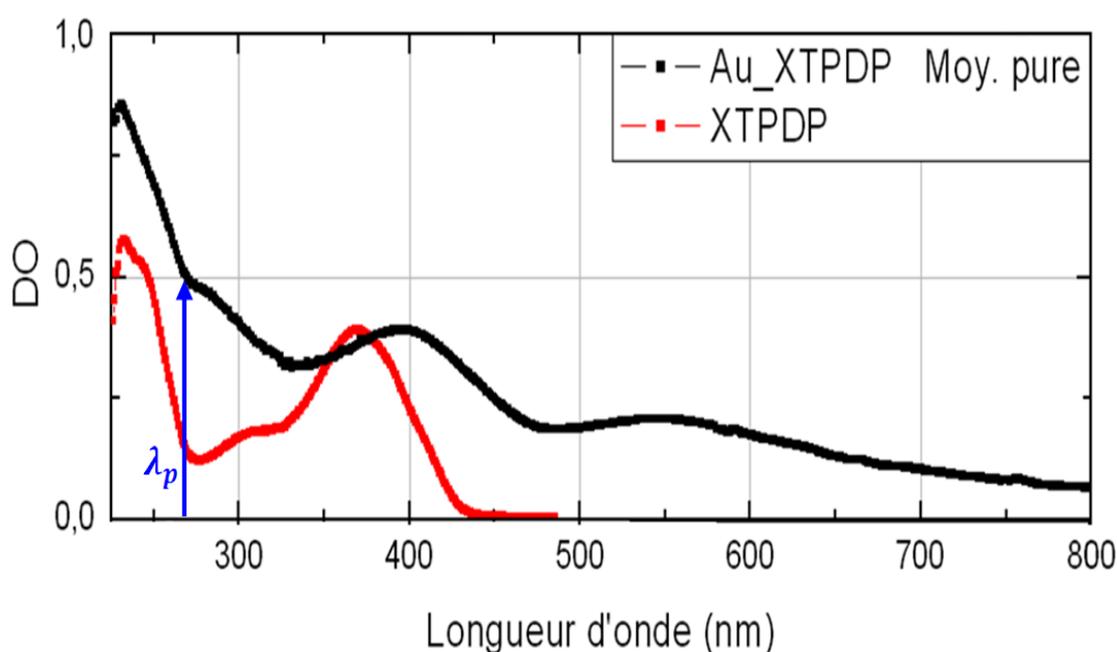
**figure 75:** Cinétiques obtenues par spectroscopie d'absorption femtoseconde des NP pures dans le DCM avec  $\lambda_p = 266$  nm,  $E_p = 6 \mu J$  et  $\Delta \vartheta = \vartheta_m$  pour  $\lambda_s = 477$  nm et  $\lambda_s = 567$  nm.

Sur la *figure 75* on peut également visualiser les ajustements de ces deux cinétiques. Il s'agit d'ajustements multiexponentiels. En ce qui concerne la cinétique à la longueur d'onde sonde correspondant à 477 nm, l'ajustement a montré que le déclin rapide est de l'ordre de 7 ps alors que le déclin plus long est proche de 700 ps. La deuxième cinétique pour  $\lambda_s = 567$  nm est plus complexe. Elle est constituée de trois cinétiques : une très rapide de l'ordre de 4,5 ps suivie de deux autres cinétiques plus longues

qui sont de 185 ps et 250 ps. Néanmoins, il faut souligner que l'intervalle temporel observé (limité à 450 ps) ne permet pas de déterminer les temps longs des ajustements avec certitude. Rappelons que les mesures de comptage de photons ont montré la présence d'un déclin de fluorescence de 1 ns suivi d'un déclin plus long de l'ordre de 4,5 ns. Les temps longs observés ici ne sont pas incompatibles avec le déclin de 1 ns observé en fluorescence. Il y a donc plusieurs indications d'une relaxation complexe entre l'état initialement photoexcité et l'état fluorescent aux temps longs.

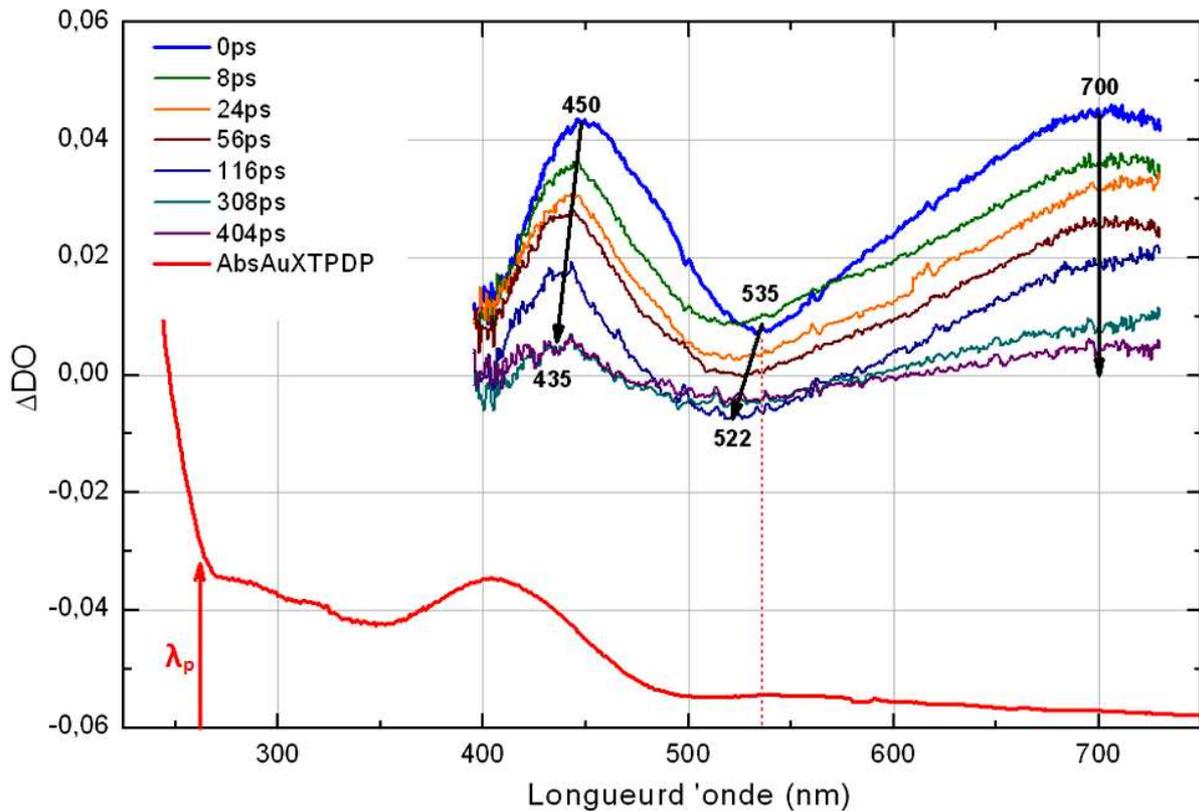
#### 6.4.2. Nanoparticules Au\_XTPDP moyennement purifiées

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 5, la solution de nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP en solution colloïdale dans le DCM avec une purification « moyenne », dans laquelle il restait donc encore une faible quantité de ligands libres dans la solution, a une émission identique au ligand libre. Sur la *figure 76*, nous rappelons le spectre d'absorption stationnaire de cette solution de NP ainsi que du ligand XTPDP. On y observe la bande plasmon, comme pour le cas des NP pures mais elle est relativement moins importante par rapport aux bandes que nous avons associées au ligand.



**figure 76:** Spectre d'absorption stationnaire des NP moyennement pures comparé au spectre du ligand XTPDP.

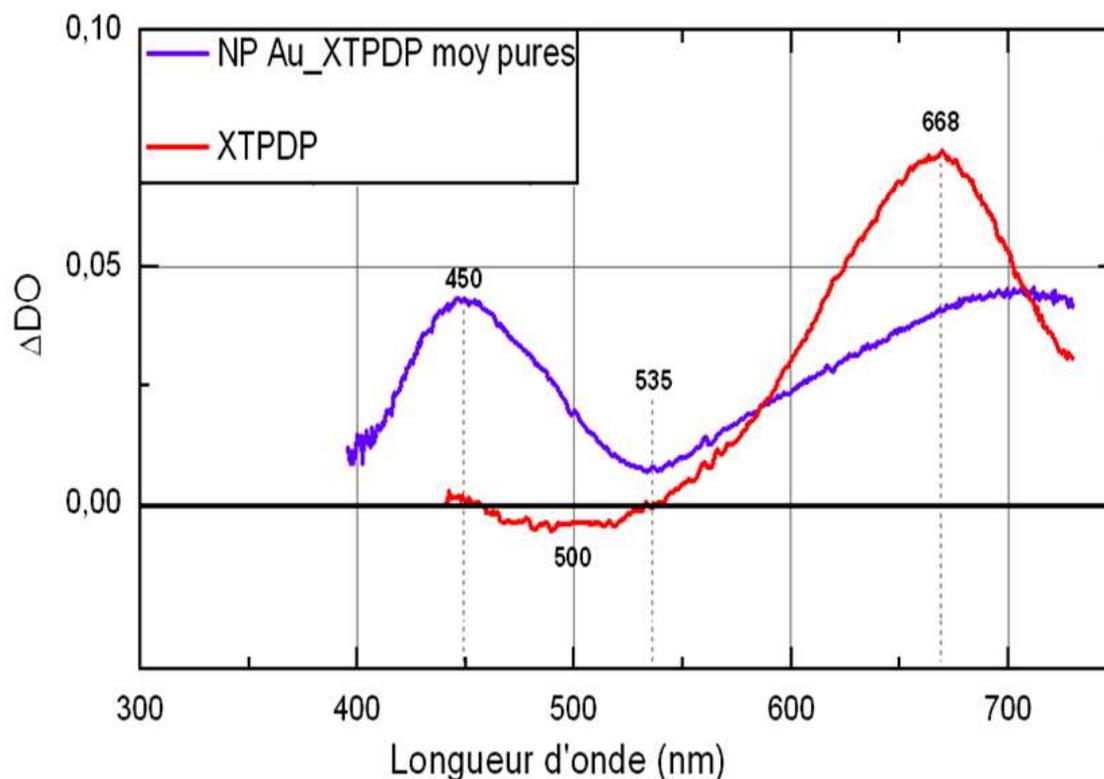
Les spectres d'absorptions transitoires des NP « moyennement » pures dans l'intervalle temporel de 0 à 404 ps sont présentés sur la *figure 77*.



**figure 77:** Spectres  $\Delta DO(\lambda, t)$  obtenu par spectroscopie d'absorption femtoseconde des NP d'or Au\_XTPDP moyennement pures dans le DCM avec  $\lambda_s = \text{continuum}$  entre 400 et 750 nm,  $\lambda_p = 266$  nm,  $E_p = 6 \mu\text{J}$  et  $\Delta t = t_m$  dans l'intervalle temporelle de 0 à 404 ps.

Ces spectres résolus en temps sont différents de ceux observés sur les nanoparticules d'or purifiées. On y observe deux bandes d'absorptions transitoires avec des maxima respectifs à 450 nm et 700 nm ainsi qu'une bande avec un minimum positif à 535 nm. La bande centrée à 535 nm se trouve dans la même région spectrale que la bande négative observée précédemment dans le spectre des nanoparticules pures (bande centrée à 550 nm). Nous avons attribué cette dernière au « blanchiment » de la bande plasmon conformément à la littérature. La différence par rapport aux nanoparticules pures est l'absorption transitoire plus importante qui compense le signal négatif et rend le signal résultant positif sur tout l'intervalle spectral jusqu'à 56 ps. Le signal négatif peut être dû aussi bien à une contribution du blanchiment de la bande plasmon qu'une contribution de l'émission stimulée.

La comparaison des spectres d'absorption transitoire au temps zéro de cette solution de nanoparticule Au\_XTPDP moyennement purifiées avec le ligand libre (figure 78) montre qu'on ne retrouve pas la marque du ligand dans le spectre de la solution de nanoparticules bien qu'il y reste du ligand libre. Nous avons fait le même constat avec la comparaison du ligand libre avec la solution de nanoparticules non purifiées.



**figure 78** : Comparaison des spectres d'absorption transitoire au temps zéro de la solution de nanoparticules Au\_XTPDP moyennement purifiées et du ligand libre.

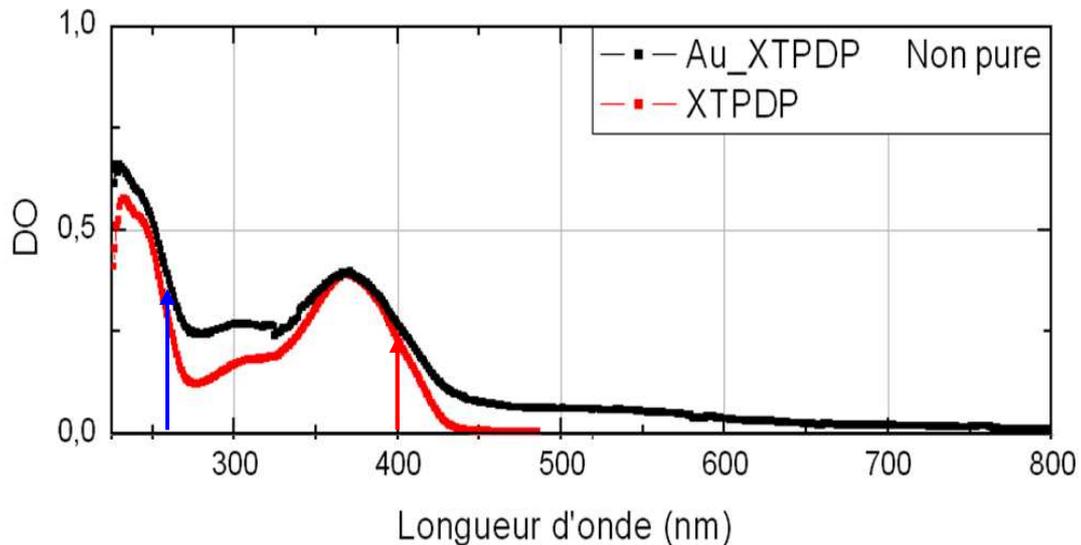
- Cinétiques

Les ajustements mono- et multi-exponentiels des cinétiques des nanoparticules moyennement purifiées aux longueurs d'onde sondes  $\lambda_s = 450$  nm,  $\lambda_s = 550$  nm et  $\lambda_s = 668$  nm montrent qu'il existe un déclin rapide de 8 ps suivi d'un déclin plus long d'environ 200 ps à 668 nm, un unique déclin de 30 ps à 550 nm et enfin un déclin de 40 ps suivi d'un déclin de 400 ps à 450 nm.

Ces cinétiques sont très différentes aux temps courts de celles observées sur les nanoparticules pures où on avait des déclins très rapides de l'ordre de quelques picosecondes. Il est donc probable que la présence de ligand libre perturbe la dynamique des nanoparticules.

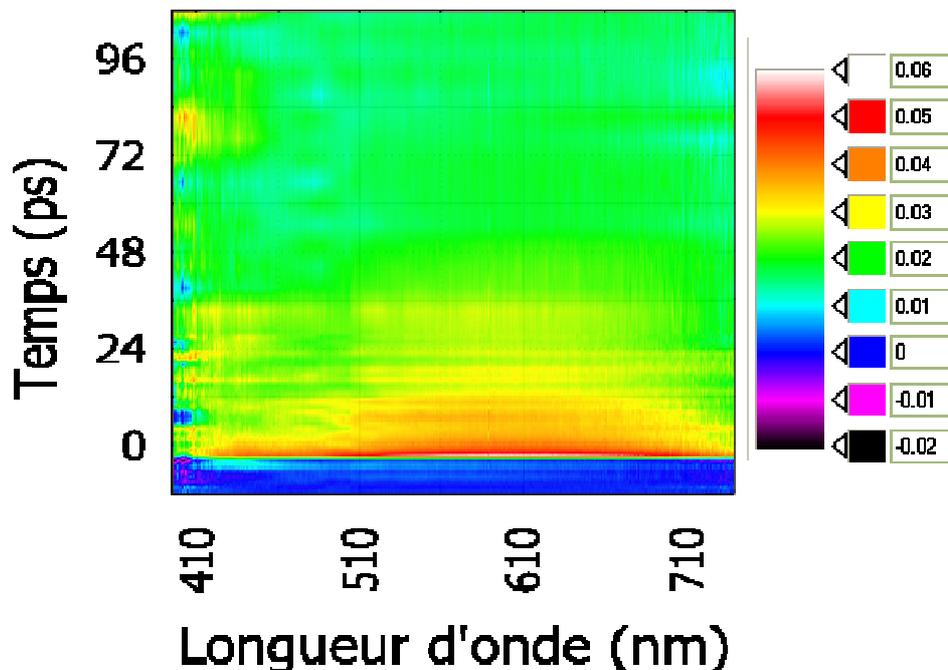
## 6.4.3. Nanoparticules Au\_XTPDP non-pures

Avant de présenter les résultats obtenus par absorption transitoire sur les nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP en solution dans le DCM et contenant une grande quantité de ligands libres (i.e. non fonctionnalisés à la surface de l'or), rappelons le spectre d'absorption de ces NP (*figure 79*) sachant que l'émission observée était identique à celle du ligand libre.



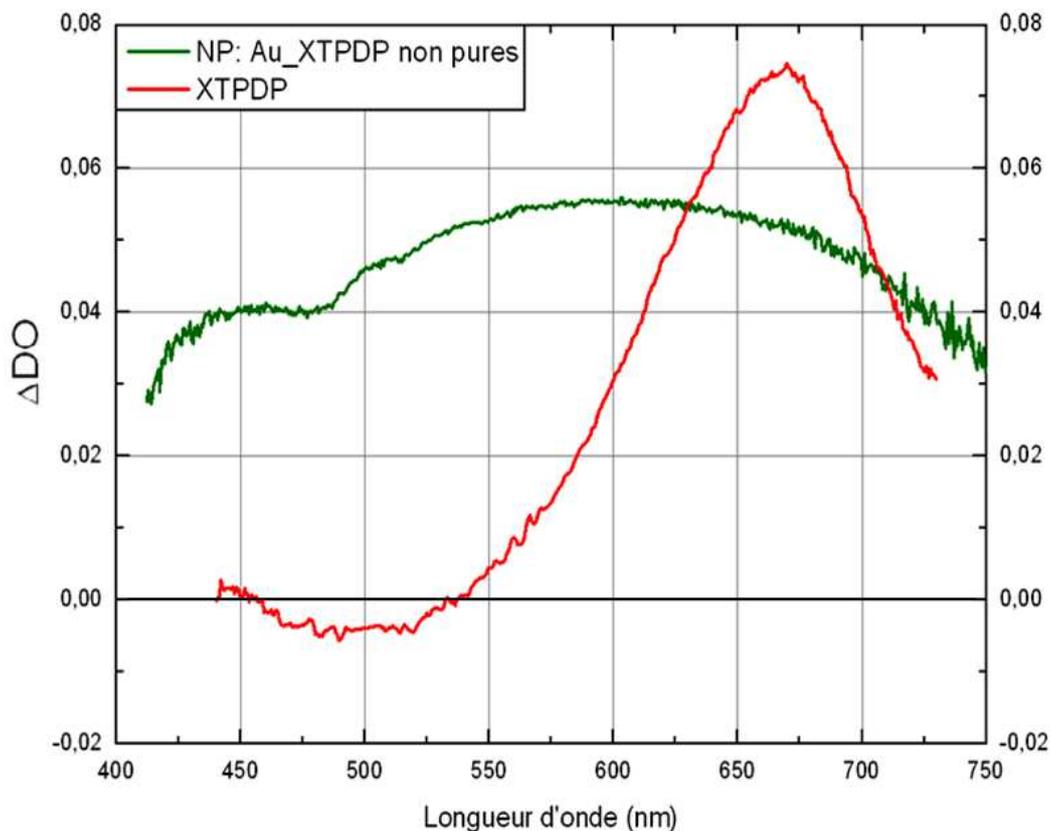
**figure 79** : Spectre d'absorption stationnaire des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP et non purifiées en ligand libre (en noir) comparé au spectre d'absorption stationnaire du ligand seul (en rouge).

Sur la *figure 80* nous pouvons voir la courbe de niveau obtenue dans les conditions précédemment citées.



**figure 80**: courbe de niveau obtenue par spectroscopie d'absorption femtoseconde des NP d'or Au\_XTPDP non pures dans le DCM avec  $\lambda_s =$  continuum entre 400 et 750 nm,  $\lambda_p = 266$  nm,  $E_p = 6 \mu\text{J}$  et  $\Delta\vartheta = \vartheta_m$ .

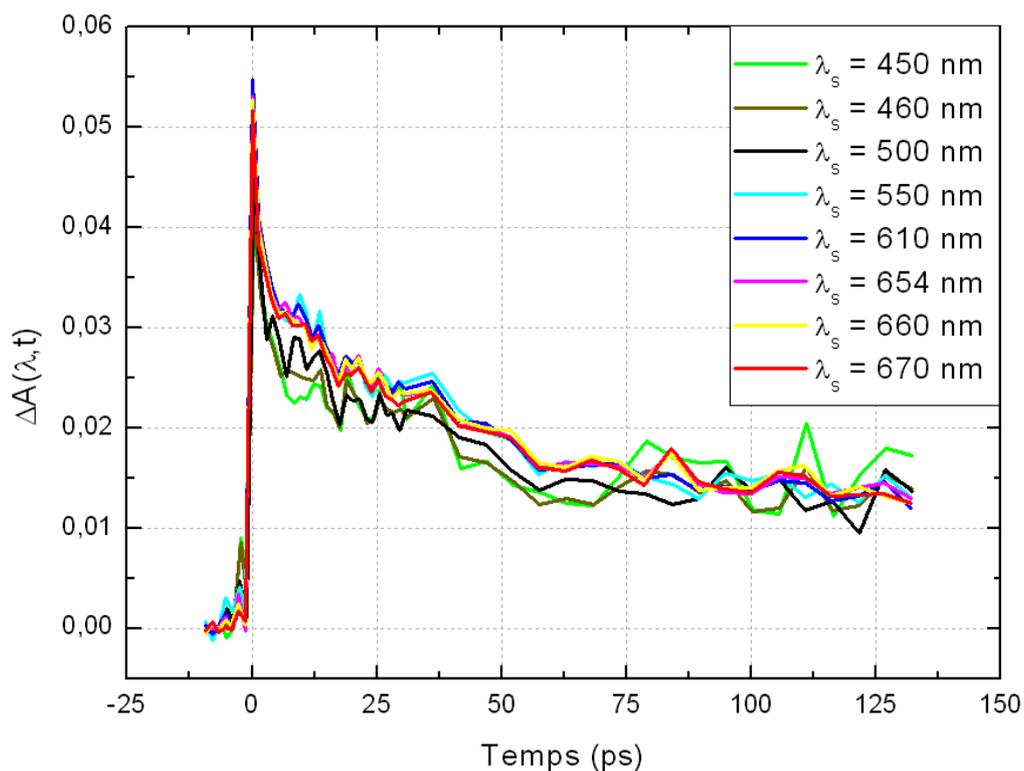
Le résultat est assez surprenant. Bien que la solution contienne une quantité importante de ligands libres (chapitre 5), on ne retrouve aucune bande d'absorption transitoire caractéristique du spectre du XTPDP, la bande à 668 nm semblant noyée dans le spectre large des NP non purifiées. Sur la *figure 81*, on peut voir la comparaison des temps « zéro » de cette solution de NP et du XTPDP.



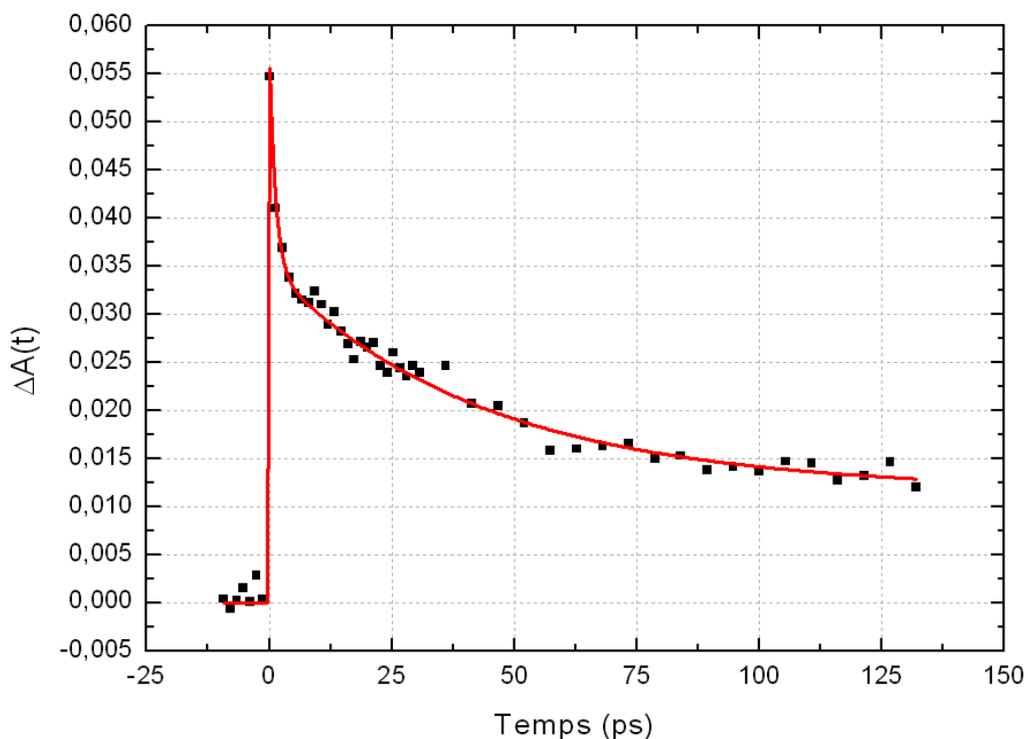
**figure 81:** Comparaison des spectres d'absorption transitoire à  $t=0$  ps entre les NP : Au\_XTPDP non pures et le ligand libre XTPDP.

- *Cinétiques :*

La solution de nanoparticules présente une bande d'absorption large difficile à expliquer qui s'étend sur tout le spectre du continuum. En regardant quelques cinétiques réparties sur la largeur du spectre, on se rend compte qu'elles sont toutes identiques. Tous les déclin sont non exponentiels mais dominés par un déclin extrêmement rapide aux temps courts (*figure 82*). Un ajustement par une fonction biexponentielle plus une constante (*figure 83*) donne deux temps caractéristiques de 1,2 ps et 42 ps. Nous retrouvons le déclin ultra rapide déjà observé pour les nanoparticules pures et absent pour les ligands libres.



**figure 82:** Comparaison des cinétiques mesurées par spectroscopie d'absorption transitoire sur les nanoparticules non pures sur tout l'ensemble du spectre.

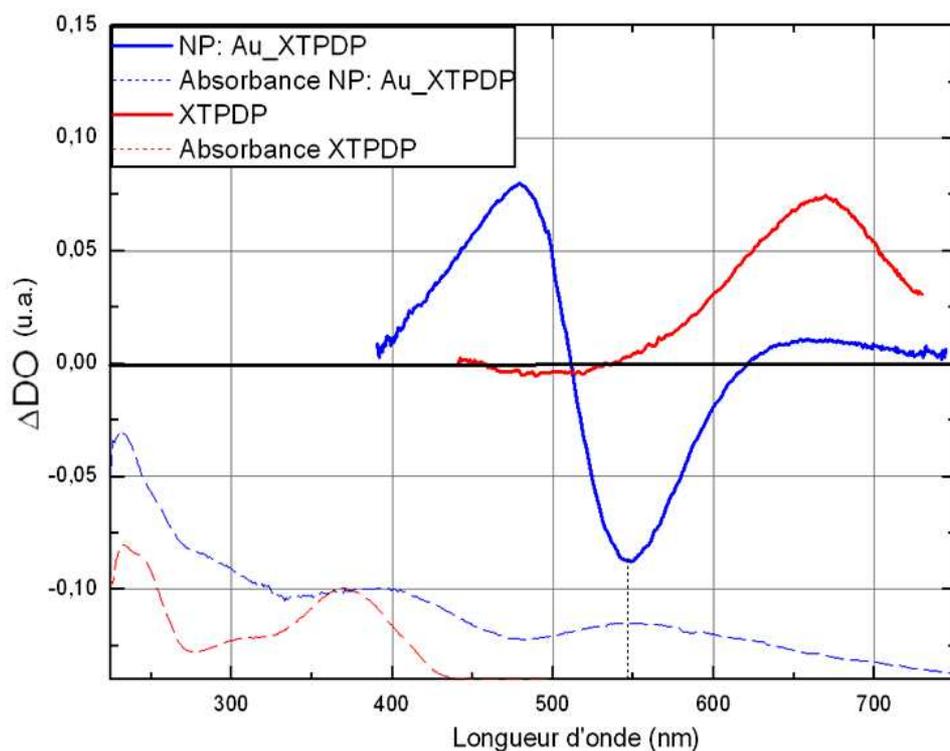


**figure 83 :** Ajustement multiexponentiel de la cinétique pour  $\lambda_s = 610$  nm de la solution de NP : Au\_XTPDP non pures.

### 6.5. Discussions et conclusions

La spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde montre que les comportements photophysiques des ligands phospholes TPP et XTPDP sont très similaires. En effet, les mesures montrent pour les deux molécules dans le dichlorométhane une bande d'absorption transitoire à 670 nm et une bande négative due à l'émission stimulée vers 500 nm. Cependant le comportement photophysique du DMX est très différent de ceux des ligands phospholes. D'une part il n'y a pas de correspondance entre les bandes d'absorption transitoire du DMX et du XTPDP alors que ce dernier comprend le DMX dans sa structure moléculaire et d'autre part, il faut monter l'énergie à 6  $\mu\text{J}$  en excitant à 266 nm au lieu de 1  $\mu\text{J}$  pour avoir du signal. Des mesures ont évidemment été faites sur le XTPDP avec une excitation à 6  $\mu\text{J}$  pour comparer les résultats obtenus avec le DMX. A part une diminution de l'amplitude des bandes au cours des accumulations traduisant la photodégradation de la molécule, aucune différence spectrale avec les mesures à des énergies moindres (1  $\mu\text{J}$ ) n'a été observée.

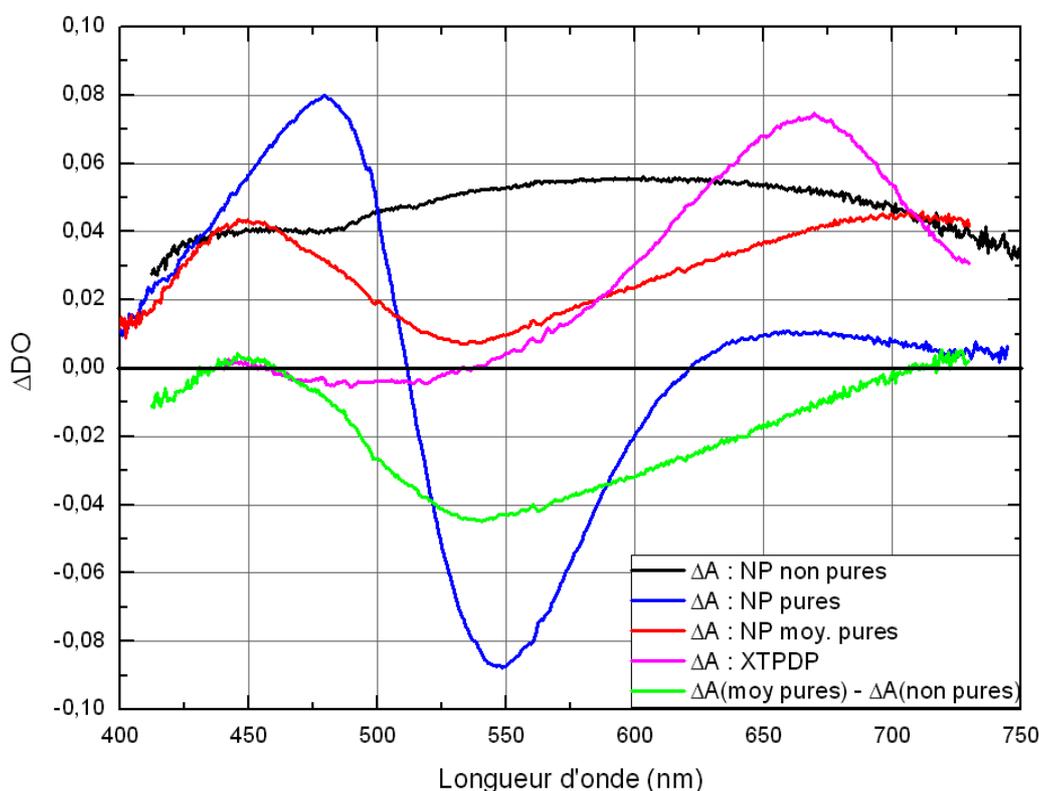
Les mesures d'absorption transitoire sur les nanoparticules fonctionnalisées par le XTPDP dans le DCM montrent un comportement photophysique plus complexe et différent de ceux du ligand XTPDP (ainsi que du DMX). En comparant le spectre des nanoparticules pures Au\_XTPDP à celui du ligand XTPDP au temps zéro (*figure 84*), on constate qu'on ne retrouve pas dans le spectre des nanoparticules les bandes du spectre d'absorption transitoire du ligand seul. Le spectre des NP pures est, en revanche, dominé par une bande de forme "dispersion" avec un maximum vers 480 nm et un minimum vers 540 nm. Nous attribuons la bande positive à 480 nm à la présence d'une bande d'absorption transitoire et la bande négative au blanchiment de la bande plasmon des nanoparticules d'or avec probablement une contribution faible de l'émission stimulée.



**figure 84:** Comparaison des  $DO(\lambda, t=0)$  entre les NP : Au\_XTPDP pures et le XTPDP dans le DCM pour  $\lambda_p = 266$  nm.

Le degré de purification joue un rôle important, il est responsable des importantes différences spectrales constatées sur les échantillons de NP de puretés différentes. Dans aucun des résultats d'absorption transitoire des trois solutions de NP de puretés différentes, on ne retrouve des éléments du spectre du ligand seul (*figure 85*).

En comparant les spectres d'absorption transitoire au temps zéro des différentes solutions de NP de degré de purifications différentes, on s'aperçoit qu'il existe pourtant des similitudes. D'un côté, entre les spectres des nanoparticules "pures" et des nanoparticules moyennement purifiées et d'un autre côté, entre les spectres des nanoparticules moyennement purifiées et des nanoparticules non purifiées. On retrouve dans le spectre de ces dernières, sur toute la largeur spectrale étudiée, une bande d'absorption transitoire très large. Le spectre des nanoparticules moyennement purifiées ressemble à celui des nanoparticules non purifiées mais il est creusé par une bande négative centrée autour du 535 nm. La *figure 85* représente ces spectres ainsi que la différence entre elles.



**figure 85:** Comparaison des spectres au temps zéro des différents échantillons de nanoparticules Au\_XTPDP pour  $\lambda_p = 266$  nm.

Rappelons que le blanchiment de la BP est visible dans le spectre d'absorption transitoire des NP moyennement pures alors qu'il n'est pas visible dans le spectre d'absorption transitoire des NP non pures. Nous attribuons le spectre de différence (spectre vert *figure 85*) au blanchiment de la bande plasmon des nanoparticules d'or (S.L. Logunov et al., (35)) (M.A. El-Sayed et al., (36)) (J.H. Hodak et al., (100)) (S. Link et al., (101)) (S. Link et al., (102)) (F. Stietz et al., (103)) (H. Inouye et al., (104)).

Gardant en tête qu'il n'y a pas de trace du spectre transitoire du ligand seul dans aucune des solutions de nanoparticules, nous avançons l'hypothèse que le spectre des nanoparticules non purifiées est constitué par le signal propre des nanoparticules

fonctionnalisées auquel s'ajoute un signal de ligand dans le proche voisinage en interaction avec la nanoparticule. La nature de ces ligands est difficile à caractériser ; nous pouvons seulement dire qu'il ne s'agit pas de ligands libres, car leurs spectres transitoires sont très différents. Comme il existe nettement moins de ligands libres dans la solution moyennement purifiée, la différence entre ces deux spectres, après normalisation sur les extrémités des spectres, représenterait alors le signal des nanoparticules d'or fonctionnalisées seules. Or, le spectre de différence diffère sensiblement du spectre observé pour les nanoparticules "pures". Effectivement, bien qu'en présentant un minimum autour de 540 nm, comme pour la solution de nanoparticules d'or purifiée, cette bande est beaucoup plus large (*figure 85*).

Cette observation pose un dilemme, car il en résulterait que les propriétés photophysiques de nanoparticules fonctionnalisées dépendent non seulement des ligands directement accrochés à leur surface mais aussi des ligands se trouvant à proximité des nanoparticules (or+ligand) dans une deuxième, voir une troisième "couche" de « fonctionnalisation ». Le spectre des nanoparticules d'or fonctionnalisées par une couche de ligands greffées à sa surface est celui de la solution purifiée. Il est à ce stade impossible d'aller plus loin, seules de futures études plus poussées pourraient éclaircir cette question.

Revenons sur les nanoparticules pures. On y trouve un déclin aux temps longs de 250ps qu'on attribue à la dissipation de l'énergie vers le solvant mais il existe aussi une cinétique plus rapide à l'échelle de quelques picosecondes aux temps courts. Cette cinétique correspond à la relaxation des électrons chauds du système suite à la formation d'un gaz d'électron par l'excitation du milieu par l'impulsion pompe. Ceci met en évidence l'interaction entre le ligand et le métal par un transfert rapide entre l'état excité du ligand et celui du métal. La relaxation électronique se fait en un temps d'environ 4,5 ps par couplage électron – phonon (M.A. El-Sayed et al., (36)) (S. Link et al., (101)) (S. Link et al., (102)) (F. Stietz et al., (103)) (H. Inouye et al., (104)).

On note aussi le déplacement de la bande aux alentours de 600 nm du côté rouge du spectre. Ce déplacement s'explique par la diminution de la largeur de la bande négative centrée à 550 nm. D'après la référence T.S. Ahmadi et al. (94) la bande vers 600 nm est due aux électrons chauds de la bande plasmon. Dans cette référence T.S. Ahmadi et al. mesurent aussi une bande d'absorption autour de 470 nm qu'ils tentent d'expliquer par les oscillations multipolaires des électrons chauds ou bien par les transitions interbandes de ces électrons. Cependant la bande d'absorption transitoire à 480 nm dans le spectre des nanoparticules Au\_XTPDP à une amplitude relativement plus grande que celles mesurées ou simulées dans les références suivantes : S.L. Logunov et al. (35), T.S. Ahmadi et al. (94), J.H. Hodak et al. (100). Cette bande présente une cinétique rapide aux temps courts du même ordre de grandeur que celle mesurée à 550 nm. Cette différence d'amplitude et cinétique mesurée sur le spectre des NP d'or fonctionnalisée par rapport à ce qu'on observe dans la littérature peut s'expliquer par la présence du ligand à la surface de l'or et témoigne d'une interaction rapide de quelque picoseconde entre les deux. Nous évoquons l'hypothèse que cette interaction représente un transfert d'énergie et/ou d'électron entre le ligand et le métal. Evidemment, une telle hypothèse nécessite des études complémentaires avant d'être confirmée.

En conclusion, la différence entre les spectres des nanoparticules et du ligand démontre que la nanoparticule d'or fonctionnalisée par le XTPDP est une entité très différente de la nanoparticule et du ligand seul, et que nous sommes en présence d'un nouveau nano-objet. Il est important de noter que la pureté des solutions de NP joue un rôle déterminant dans le comportement photophysique de ces dernières. Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence une interaction rapide de quelques picosecondes à l'état excité de l'ordre de quelques picosecondes entre l'or et le ligand.



# **Chapitre 7:** **Conclusion et Perspectives**



## 7. Conclusion et Perspectives

Il existe de nombreuses techniques pour synthétiser des nanoparticules d'or. Ces techniques peuvent être chimiques, physiques ou physico-chimiques. Nous avons choisi de nous inspirer d'une méthode purement chimique connue et basée sur la réduction d'un sel d'or. L'avantage de cette méthode est d'obtenir des nanoparticules d'or fonctionnalisées et homogènes à température ambiante. Par cette méthode pour obtenir des nanoparticules d'or fonctionnalisées, au lieu de réduire un sel d'or de degré d'oxydation III comme on peut le voir très souvent dans la littérature, c'est un sel d'or de degré d'oxydation I qui est réduit à température ambiante en présence du ligand.

En collaboration avec le laboratoire DCPH de l'Ecole Polytechnique, nous avons réussi grâce à cette méthode à synthétiser et caractériser des nanoparticules d'or fonctionnalisées pour la première fois par des ligands phosphore : le TPP et le XTPDP. Les nombreux allers-retours entre la synthèse effectuée au DCPH et la caractérisation que nous effectuée au LSI, en particulier par spectrophotométrie et par spectrofluorimétrie, ont permis de trouver une procédure d'élaboration reproductible conduisant à des NP pures, exemptes de ligands libres fluorescents. Ces nanoparticules sont homogènes et sphériques d'une taille de 3,8 nm de diamètre. Une étude du vieillissement des NP fonctionnalisées par TPP a montré que ces NP n'étaient pas stables dans le temps et qu'elles s'agrégeaient. Le passage du ligand TPP au ligand XTPDP a permis d'obtenir des nanoparticules stables pendant plus de 4 mois. En effet, la double accroche du ligand XTPDP grâce à ses deux atomes de phosphore le maintient plus fermement à la surface de l'or que le TPP qui est lié à l'or par un seul doublet électronique provenant de l'unique atome de phosphore le constituant.

Une deuxième étape a été de purifier la solution de nanoparticules Au\_XTPDP. Suite à de nombreuses tentatives nous avons réussi à éliminer les ligands libres puisque nous avons pu mesurer une luminescence pour la solution de nanoparticules Au\_XTPDP différente de celle des ligands libres, et pu confirmer par EDX sa pureté en résidus de synthèse.

Cette purification nous a permis de déterminer le spectre d'émission des nanoparticules seules (maximum à 510 nm) ainsi qu'un rendement quantique d'émission de 6%, alors qu'on s'attendait à observer une inhibition totale de l'émission à cause de la structure plasmonique de la surface des NP d'or et du fait que le groupe phosphore est directement en contact avec cette surface. La purification des NP était absolument nécessaire dans la perspective de leur étude photophysique par les techniques de spectroscopie stationnaire et dynamique ultra rapide.

Pour l'étude dynamique, nous avons utilisé essentiellement 2 techniques optiques, à savoir l'absorption transitoire par spectroscopie femtoseconde et la spectroscopie d'émission par comptage de photons à l'échelle picoseconde.

L'étude par comptage de photons picoseconde nous a permis de constater que la cinétique du ligand seul est monoexponentielle. Mais en étudiant la cinétique du ligand aux temps courts, on constate qu'il y a une montée. Un ajustement donne un temps caractéristique de 230 ps pour cette montée ainsi qu'une durée de vie de 4 ns pour le déclin qui suit. Il s'agit de la désactivation de l'état singulet  $S_1$ .

La cinétique des nanoparticules est biexponentielle avec un premier déclin rapide d'environ 1 ns et un deuxième déclin de 4,5 ns.

Comme le rendement quantique de fluorescence,  $\phi_F$ , du ligand XTPDP est de 0,8 (tableau 1 du chapitre 5) nous pouvons en déduire une limite supérieure de la durée de vie radiative,  $\tau_{rad}$ , qui vaut alors 5 ns ( $\tau_f = \phi_F \cdot \tau_{rad}$ ). Ceci correspond à une transition permise.

Par la technique de spectroscopie d'absorption transitoire le premier objectif était de mieux caractériser la dynamique du ligand XTPDP seul afin de mieux comprendre le système or-XTPDP. Nous avons pour cela d'abord étudié les deux molécules constituantes du XTPDP, le TPP et le DMX.

Des résultats similaires ont été constatés pour les ligands phosphole, TPP et XTPDP, mais différents des résultats obtenus pour le DMX. Il faut noter qu'une énergie d'excitation de 1  $\mu$ J à 266 nm suffit pour effectuer les mesures des spectres d'absorption transitoire pour les ligands phosphole alors qu'il faut monter à 6  $\mu$ J pour le DMX. Par conséquent, il n'est pas étonnant de ne pas retrouver le signal du DMX dans celui du XTPDP.

Par ailleurs, tous les résultats obtenus sur les différentes solutions de nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP de puretés diverses sont très différentes de ceux obtenus pour le ligand correspondant : le XTPDP.

Cette différence entre les spectres des nanoparticules et du ligand démontre que la nanoparticule d'or fonctionnalisée par le XTPDP est une entité très différente de la nanoparticule et du ligand seul. De plus, la présence de ligand libre influe grandement sur la photophysique des nanoparticules, d'où l'intérêt de la purification.

Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence une interaction rapide à l'état excité de l'ordre de quelques picosecondes entre l'or et le ligand organique au sein de la nanoparticule. La question est de savoir quelle est la nature de l'interaction entre le métal et le ligand organique au sein de la nanoparticule d'or fonctionnalisée. En effet, nous avons obtenu au cours de ce travail des résultats inattendus, en particulier une inhibition incomplète de l'émission du ligand dans la nanoparticule d'or fonctionnalisée, alors que le ligand –par son atome de phosphore– est en interaction directe avec l'or.

Par ailleurs, nous avons obtenu des spectres d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde faisant penser à ceux de systèmes moléculaires associant un métal et des entités organiques, comme les complexes métalliques de coordination.

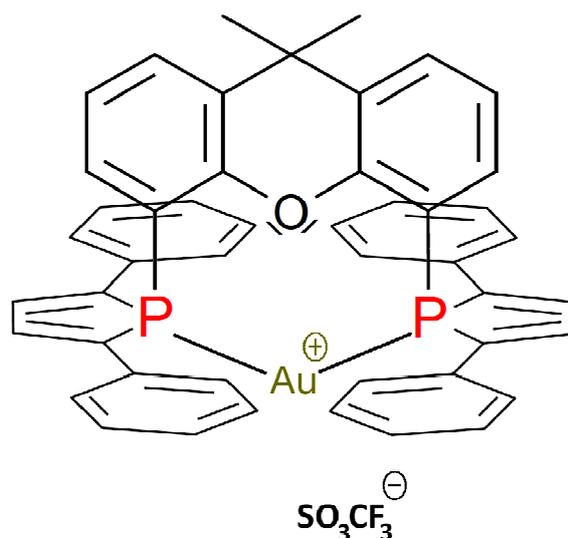
Il est clair que le recours à des calculs théoriques, a priori ardu, pourrait permettre de mieux comprendre nos résultats. Cela nécessite de définir un modèle simple de nos NP et des interactions mises en jeu.

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'étudier le complexe de coordination d'or comportant comme ligand le XTPDP afin de comparer les résultats à ceux des nanoparticules Au\_XTPDP.

Le complexe  $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$  a été synthétisé par Aurélie Escalle (DCPH, Ecole Polytechnique). Nous avons effectué une étude préliminaire du complexe d'or Au\_XTPDP par spectroscopie d'absorption et d'émission.

#### - Etude du complexe $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$ par spectroscopie d'absorption

Le complexe d'or est constitué d'un atome d'or au degré d'oxydation I et d'un seul ligand XTPDP (*figure 86*). Il est stabilisé par le contre ion triflate  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  (A. Escalle et al., (105)).



**figure 86:** Complexe d'or  $[Au(XTPDP)]^+$ ,  $[SO_3CF_3]^-$ .

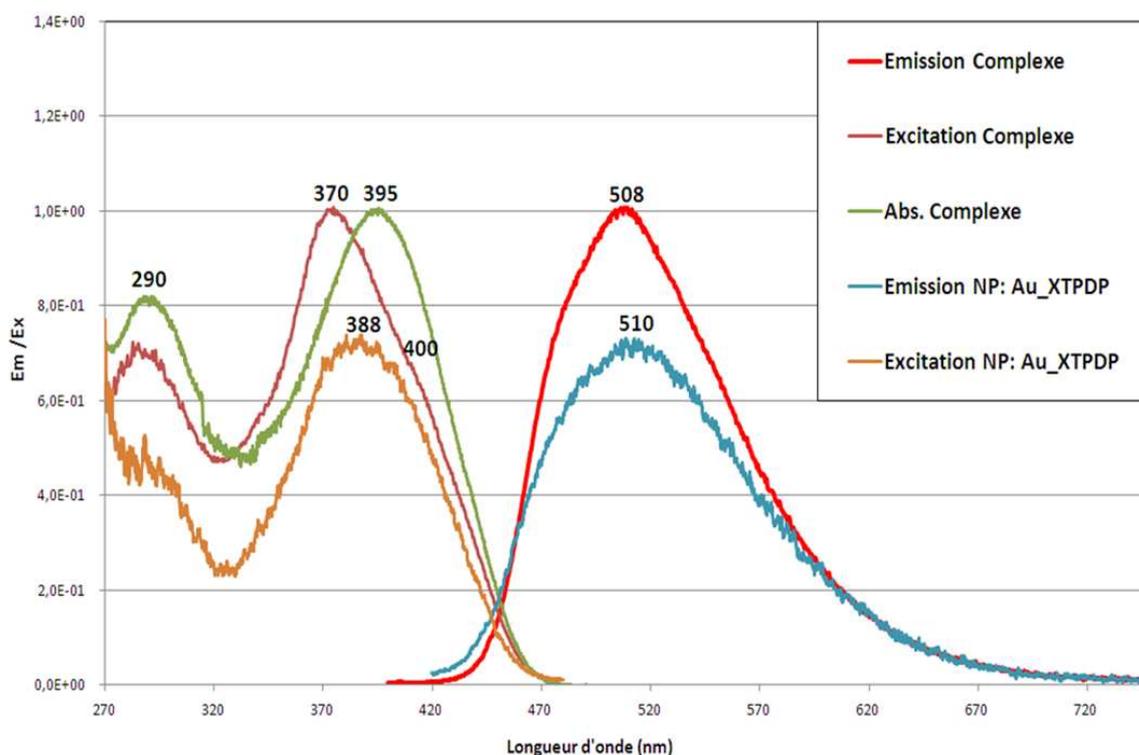
Le spectre d'absorption électronique du complexe d'or en solution dans le dichlorométhane (*figure 87*) est semblable à celui obtenu pour les nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP. Ce spectre présente une bande intense à 240 nm et deux autres bandes à 290 nm et 395 nm. Ces bandes se retrouvent dans le spectre d'absorption des nanoparticules, la bande à 290 nm sous forme d'épaule et la bande à 395 nm sous la forme d'une bande beaucoup plus large. Le fait que les largeurs des bandes d'absorption des NP soient plus grandes que celles du complexe peut s'expliquer par l'existence d'interactions entre les ligands à la surface du métal dans le cas de la nanoparticule. Bien entendu, la NP présente en plus une bande plasmon à 540 nm.



**figure 87 :** Comparaison des spectres d'absorption des solutions de complexes et de nanoparticules fonctionnalisées par le XTPDP dans le DCM.

### - Etude du complexe $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$ par spectrofluorimétrie

La caractérisation du complexe  $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$  par spectrofluorimétrie est très intéressante. En effet, la *figure 88* montre que le spectre d'émission du complexe d'or avec un maximum à 508 nm est très similaire à celui des nanoparticules qui présente un maximum à 510 nm. Les maxima d'émission sont donc très proches bien que la bande d'émission des nanoparticules soit un peu plus large que celle du complexe.



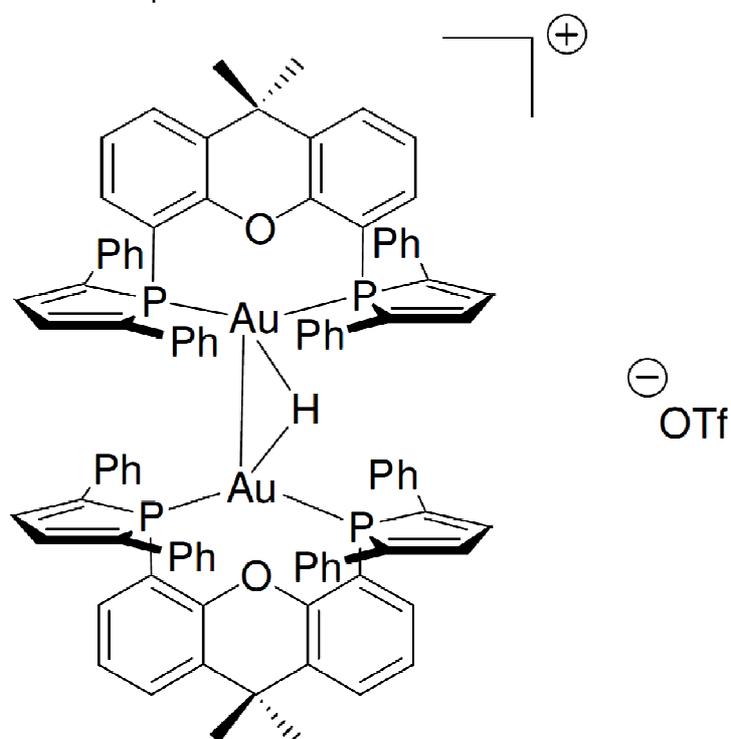
**figure 88:** Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$  et  $400 \text{ nm}$ ), d'excitation ( $\lambda_{em} = 508 \text{ nm}$  et  $510 \text{ nm}$ ) et d'absorption stationnaires respectivement du complexe  $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$  et des nanoparticules  $\text{Au\_XTPDP}$ .

En fixant le monochromateur d'analyse au maximum d'émission, dans le spectre d'excitation du complexe, on constate un déplacement par rapport au spectre d'absorption. La bande d'absorption du complexe est à 395 nm alors que son spectre d'excitation présente un maximum à 370 nm avec un épaulement vers 400 nm ( $\pm 5 \text{ nm}$ ). Ceci implique qu'à l'état excité le complexe se réorganise différemment de son état fondamental. Le maximum à 370 nm correspond à l'absorption du ligand seul et l'épaulement à 400 nm coïncide avec le maximum d'absorption du complexe. Cependant la bande à 307 nm caractéristique du ligand XTPDP n'apparaît pas. On ne peut donc pas attribuer le spectre d'excitation du complexe à celui du ligand complexé à l'or coexistant avec le ligand libre en raison de la rupture de liaisons phosphore - or. L'émission provient bien du complexe qui présente un comportement à l'état excité différent de son état fondamental. Le spectre d'excitation des nanoparticules a lui aussi un décalage par rapport à son spectre d'absorption qui est de 12 nm. Bien que la bande du spectre d'excitation des nanoparticules n'ait pas d'épaulement, il semblerait que les comportements à l'état excité des nanoparticules et du complexe d'or fonctionnalisées par le XTPDP soient très semblables. Ceci indiquerait que l'interaction

phosphore – or dans les nanoparticules est de même nature que celle mise en jeu dans le cas du complexe.

En fait, la présence de deux bandes semble indiquer l'existence de deux populations d'états excités : l'une serait identique au complexe à l'état fondamental (épaulement à 400 nm) et l'autre qui pourrait indiquer des interactions entre complexes (maximum à 370 nm). L'étude préliminaire du complexe  $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$  par spectroscopie d'absorption et d'émission mériterait d'être poursuivie et complétée par une étude par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde. Elle pourrait être étendue à un complexe dinucléaire d'or comportant deux ligands XTPDP,  $[\text{Au}_2\text{H}(\text{XTPDP})_2]^+$  (G. Mora, (49)) comme celui présenté sur la *figure 89* ou à d'autres complexes polynucléaires pouvant modéliser l'interaction à la surface des NP d'or fonctionnalisées.

Récemment, Aurélie Escalle (DCPH, Ecole Polytechnique) a synthétisé le complexe dinucléaire (*figure 89*). L'étude de ce complexe nous permettrait d'aller encore plus loin dans notre compréhension de l'interaction ligand-métal. En imaginant de pouvoir synthétiser des complexes polynucléaires, nous pourrions alors voir l'évolution du comportement photophysique de ces complexes et les comparer à celui observé pour les nanoparticules d'or fonctionnalisées par le XTPDP.



**figure 89:** Complexe dinucléaire d'or  $[\text{Au}_2\text{H}(\text{XTPDP})_2]^+$ , G. Mora (49).

En conclusion, les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption, d'émission et d'excitation de luminescence sur le complexe d'or  $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$  montrent que l'interaction phosphore – or mise en jeu dans la nanoparticule semble de même nature que celle existant dans le complexe entre le métal et le ligand.

Il serait intéressant d'étudier ce complexe par les techniques de spectroscopies ultra-rapides afin de comparer les résultats avec ceux que nous avons obtenu par spectroscopie femtoseconde des nanoparticules d'or fonctionnalisées.

Outre les perspectives associées au complexe d'or  $[\text{Au}(\text{XTPDP})]^+$  (étude nanoseconde et femtoseconde, calculs théoriques) et l'extension à d'autres complexes d'or polynucléaire, il existe des perspectives d'application très importantes dans le domaine de la biologie des ligands et nanoparticules d'or fonctionnalisées étudiées dans ce travail.

En effet, les marqueurs fluorescents jouent un rôle capital dans les recherches dans le domaine de la biologie. Or nous avons montré d'une part que les ligands phosphore seuls TPP et XTPDP présentent une fluorescence très intense ( $\phi(\text{TPP}) = 0,9$  et  $\phi(\text{XTPDP}) = 0,8$ ) et d'autre part que les nanoparticules fonctionnalisées par le XTPDP sont stables et ont une fluorescence remarquable pour un tel système ( $\phi(\text{NP} : \text{Au\_XTPDP}) = 0,06$ ) malgré une inhibition due à la structure plasmonique de l'or. Cependant il se pose deux problèmes à résoudre pour de telles applications : pour qu'un produit soit utilisable dans les milieux biologiques il faut qu'il soit soluble dans l'eau et non toxique.

Il serait donc intéressant d'étudier la toxicité de ces matériaux pour le vivant ainsi que les moyens de les rendre solubles dans l'eau.

# **Bibliographie**



1. **Faraday, M.** Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc.* 1857, Vol. 147, p. 145.
2. **Mie, G.** *Beiträge zur Optik trüber Medien*. s.l. : Annalen der Physik, 1908.
3. **Lilienfeld, P.** Gustav Mie: the person. *Applied Optics*. 1991, Vol. 30, 33, pp. 4696-4698.
4. **U.S. GEOLOGICAL SURVEY.** Gold Statistics. [En ligne]  
<http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/gold.pdf> (<http://www.usgs.gov>).
5. **Service, R.F.** Nanotechnology Takes Aim at Cancer. *Science*. 2005, Vol. 310, pp. 1132-1134.
6. **J.F. Hainfeld, D.N. Slatkin, H.M. Smilowitz.** The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice. *Phys. Med. Biol.* 2004, Vol. 49. N309.
7. **Campbell, C.T.** The active site in nanoparticle gold catalysis. *Science*. 2004, Vol. 306, pp. 234-235.
8. **D.S. Hopkins, D. Pekker, P.M. Goldbart, A. Bezryadin.** Quantum interference device made by DNA templating of superconducting nanowires. 2005, Vol. 308, pp. 1762-1765.
9. **Ferry, D.K.** Nanowires in Nanoelectronics. *Science*. 2008, Vol. 319, pp. 579-580.
10. Nano Gold Energizing Cream. *Chantecaille*. [En ligne]  
[http://www.chantecaille.com/product\\_skincare\\_detail.cfm?cat=16&pid=34](http://www.chantecaille.com/product_skincare_detail.cfm?cat=16&pid=34).
11. La crème énergisante aux nano particules d'or - Chantecaille. [En ligne] 3 décembre 2007.  
<http://www.luxemode.fr/431.html>.
12. **INERIS, Institut national de l'environnement industriel et des risques.** *Nanotechnologies, Nanomatériaux, Nanoparticules, Quels impacts sur l'homme et l'environnement?* 2007.
13. **E.H. Braye, W. Hübel.** Londres : Chem. Ind., 1959.
14. **F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson.** Novel heterocyclo pentadienes. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, Vol. 81, pp. 3163-3164.
15. **Mathey, F.** The Organic Chemistry of Phospholes. *Chem. Rev.* 1988, Vol. 88, pp. 429-453.
16. **F. Mathey, J. Fischer, J. H. Nelson.** *Structure and Bonding*. 1983, Vol. 55, p. 153.
17. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: the rise of a new domain.* **Mathey, F.** Amsterdam : Pergamon press, 2001, p. 219.
18. **P. Coggon, A.T. McPhail.** Crystal and molecular structure of 1-benzylphosphole by X-ray analysis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, pp. 1888-1891.
19. **N-W Ashcroft, N-D. Mermin.** *Physique des solides*. s.l. : EDP sciences, 2002 .
20. **Kittel, C.** *Physique de l'état solide*. 8ème édition. s.l. : Dunod , 2007.
21. **C. Dahmen, G. von Plessen.** Optical Effects of Metallic Nanoparticles. *Aust. J. Chem.* 2007, Vol. 60, pp. 447-456.
22. **C.J. Orendorff, T.K. Sau, C. J. Murphy.** Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold. *Small*. 2006, Vol. 2, 5, pp. 636 - 639.
23. **S. Link, M.B. Mohamed, M. A. El-Sayed.** Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *J. Phys. Chem. B*. 1999, Vol. 103, pp. 3073-3077.
24. **M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M.N. Shafiqullin, I. Vezmar, R.L. Whetten.** Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. *J. Phys. Chem. B*. 1997, Vol. 101, pp. 3706-3712.
25. **M.A. El-Sayed, S. Link.** Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 1999, Vol. 103, pp. 4212-4217.
26. **P. N. Njoki, I-Im S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, Jin Luo, C.-J. Zhong.** Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2007, Vol. 111, pp. 14664-14669.

27. **S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis.** Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano Letters*. 2005, Vol. 5, 3, pp. 515-518.
28. **T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis.** Size-dependent correlation effects in the ultrafast optical dynamics of metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*. 1999, Vol. 60, 12, pp. 9090-9099.
29. **T.V. Shahbazyan, I.E. Perakis and J.-Y. Bigot.** Size-dependent surface plasmon dynamics in metal nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 1998, Vol. 81, 15, pp. 3121-3123.
30. **W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig.** Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Anal. Chem.* 2007, Vol. 79, pp. 4215-4221.
31. **N.E. Christensen, B.O. Seraphin.** Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold.pdf. *Phys. Rev. B*. 1971, Vol. 4, 10, pp. 3321-3344.
32. **K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz.** The Optical Properties of Metal Nanoparticles The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*. 2003, Vol. 107, pp. 668-677.
33. **E.D. Belotskii, P.M. Tomchuck.** *Surface Science*. 1990, Vol. 239, p. 143.
34. **A. Kawabata, R. Kubo.** Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. *J. Phys. Soc. Japan*. 1966, Vol. 21, 9, pp. 1765-1772.
35. **S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed.** Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. 1997, Vol. 101, pp. 3713-3719.
36. **M.A. El-Sayed, S. Link.** Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B*. 1999, Vol. 103, pp. 8410-8426.
37. **M.-V. Meli, R.B. Lennox.** Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticle Arrays Partially Embedded in Quartz Substrates. *J. Phys. Chem. C*. 2007, Vol. 111, pp. 3658-3664.
38. *SPIE Newsroom*. Vol. 2007.
39. **Jackson, J. D.** *Classical Electrodynamics*. Seconde Edition. New York : John Wiley & Sons, 1975.
40. **Berthier, S.** *Optique des milieux composites*. Paris : Polytechnica, 1993.
41. **C. F. Bohren, D. R. Huffman.** *Absorption and scattering of light by small particles*. New York : Wiley-Interscience, 1983.
42. **J.G. Calvert, J.N. Pitts.** *Photochemisry*. Edition n°2. 1966.
43. **Turro, N.J.** *Modern Molecular Photochemistry*. New Edition (8 juillet 1991). s.l. : University Science Books, U.S., 1991.
44. **PETIT, Alain.** Théorie des spectres moléculaires. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*. Vol. P 2 656, p. 18.
45. **Berlman, I.B.** *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules (second edition)*. s.l. : Academic Press New York and London, 1971. p. 359.
46. **J.N. Crosby, G.A. Demas.** *J. Phys. Chem.* 1971, Vol. 75, pp. 991-1024.
47. **P. Hébert, G. Baldacchino, T. Gustavsson, J.-C. Mialocq.** Photochemistry of an unsymmetrical polymethine-cyanine dye solute-solvent interactions and relaxation dynamics of LDS 751. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994, Vol. 84, pp. 45-55.
48. **D.V. O'Connor, V. Phillips.** *Time-correlated Single Photon Counting*. s.l. : Academic Press,, 1984.
49. **Mora, G.** *Nouveaux ligands bidentes accepteurs à base de phospholes : coordination, catalyse et étude théorique (Thèse)*. Ecole Polytechnique. Palaiseau : s.n., 2008. Thèse.
50. **B. V. Enustun, J. Turkevich.** Coagulation of Colloidal Gold. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, Vol. 85, pp. 3317-3328.
51. **Turkevich, J.** Colloidal Gold. Part I. *Gold Bull.* 1985, Vol. 18, 3, pp. 86-91.

52. —. Colloidal Gold. Part II. *Gold Bull.* 1985, Vol. 18, 4, pp. 125-131.
53. **M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman.** Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, pp. 801-802.
54. **F. Mafune, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe.** Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. *J. Phys. Chem. B.* 2001, Vol. 105, pp. 5114-5120.
55. **F. Mafune, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow.** Formation of Gold Nanonetworks and Small Gold Nanoparticles by Irradiation of Intense Pulsed Laser onto Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2003, Vol. 107, pp. 12589-12596.
56. **S. Dadras, P. Jafarkhani, M.J. Torkamany, J. Sabbaghzadeh.** Effects of ultrasound radiation on the synthesis of laser ablated gold nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, Vol. 42, 2, p. 025405.
57. **J. Belloni, J. Amberland, M.O. Delcourt.** *Radiation Chemistry.* Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1994. Annual Reports, Section C.
58. **J. Belloni, H. Remita.** Metal clusters and nanomaterials. [auteur du livre] M. Spothem - Maurizot, et al. *Radiation Chemistry.* s.l. : EDP Sciences, 2008, 7.
59. **J. Belloni, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, M. Minana.** 84.09196 France, 1984.
60. **M.O. Delcourt, N. Keghouche, J. Belloni.** *Nouv. J. Chim.* 1982, Vol. 6, p. 507.
61. **E. Amouyal, P. Koff.** Photochemical production of hydrogen from water. *Journal of Photochemistry.* 1985, Vol. 29, pp. 227-242.
62. **E. Amouyal, M. Georgopoulos, M.-O. Delcourt.** Radiolytically prepared Ni-Pd sols as catalysts for water photoreduction. *New J. Chem.* 1989, Vol. 13, 7, pp. 501-502.
63. **Amouyal, E.** Water splitting: from molecular to supramolecular photochemical systems. [auteur du livre] M. Chanon. *Homogeneous Photocatalysis.* s.l. : John Wiley & Sons Ltd, 1997, 8, pp. 263-307.
64. **A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan.** Hydrogen production by visible light irradiation of aqueous solutions of RU(BIPY)<sub>2</sub><sup>3+</sup>. *Nouveau Journal de Chimie.* 1978, Vol. 2, 6, pp. 547 - 549.
65. **N.P. Praetorius, T.K. Mandal.** Engineered Nanoparticles in Cancer Therapy. *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation.* 2007, Vol. 1, pp. 37-51.
66. **Kelley, A.M.** A Molecular Spectroscopic Description of optical spectra of J\_Aggregated dyes on gold nanoparticles. *Nano Lett.* 2007, Vol. 7, 10, pp. 3235-3240.
67. **B.N.J. Persson, A. Baratoff.** Theory of Photon Emission in Electron Tunneling to Metallic Particles. *Phys. Rev. Lett.* 1992, Vol. 68, 21, pp. 3224-3227.
68. **Allen, P.B.** Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.* 1987, Vol. 59, 13, pp. 1460-1463.
69. **Schmid, G.** *Nanoparticles: from theory to application.* 4ème édition. s.l. : Wiley - VCH, 2006.
70. **Gersten, J.I.** Theory of Fluorophore-Metallic Surface Interactions, Chapitre 6., [auteur du livre] C.D. Geddes J.R. Lakowicz. *Topics in Fluorescence Spectroscopy - Radiative Decay Engineering.* s.l. : Springer US, 2005, Vol. 8, pp. 197-221.
71. **S.K. Ghosh, T. Pal.** Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold : Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chem. Rev.* 2007, Vol. 107, pp. 4797-4862.
72. **Hsieh, B-Y.** Localized Surface Plasmon Coupled Fluorescence Fiber-Optic Biosensor with Gold Nanoparticles. *Anal. Chem.* 2007, Vol. 79, pp. 3487-3493.
73. **N.L. Rosi, C.A. Mirkin.** Nanostructures in Biodiagnostics. *Chem. Rev.* 2005, Vol. 105, pp. 1547-1562.

74. **Baptista, P.** Gold nanoparticles for the development of clinical diagnosis methods. *Anal Bioanal Chem.* 2008, Vol. 391, pp. 943–950.
75. **N. Nath, A. Chilkoti.** Noble Metal Nanoparticle Biosensors, Chapitre 12., [auteur du livre] C.D. Geddes J.R. Lakowicz. *Topics in Fluorescence spectroscopy - Radiative Decay Engineering.* s.l. : Springer US, 2005, Vol. 8, pp. 353-380.
76. **R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin.** Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles. *Science.* 1997, Vol. 277, pp. 1078-1081.
77. **G. Battistini, P.G. Cozzi, J-P. Jalkanen, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, F. Zerbetto.** The Erratic Emission of Pyrene on Gold Nanoparticles. *ACS Nano.* 2008, Vol. 2, 1, pp. 77-84.
78. **B. Itty Ipe, K.G. Thomas.** Investigations on Nanoparticle-Chromophore and Interchromophore Interactions in Pyrene-Capped Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2004, Vol. 108, 35, pp. 13265-13272.
79. **T. Wang, D. Zhang, W. Xu, J. Yang, R. Han, D. Zhu.** Preparation, Characterization, and Photophysical Properties of Alkanethiols with Pyrene Units-Capped Gold Nanoparticles: Unusual Fluorescence Enhancement for the Aged Solutions of These Gold Nanoparticles. *Langmuir.* 2002, Vol. 18, pp. 1840-1848.
80. **T.L. Jennings, M.P. Singh, G.F. Strouse.** Fluorescent Lifetime Quenching near d=1.5 nm Gold Nanoparticles: Probing NSET Validity. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, Vol. 128, pp. 5462-5467.
81. **F. Cannone, G. Chirico, A. Rita Bizzarri, S. Cannistraro.** Quenching and Blinking of Fluorescence of a Single Dye Molecule Bound to Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2006, Vol. 110, pp. 16491-16498.
82. **Dulkeith, E.** Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles : Radiative and Nonradiative Effects. *Phys. Rev. Lett.* 2002, Vol. 89, 20, pp. 203002-1,203002-4.
83. **G. Mora, B. Deschamps, S. van Zutphen, X.F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch.** Xanthene-Phosphole Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry, and Activity in the Palladium-Catalyzed Amine Allylation. *Organometallics.* 2007, Vol. 26, pp. 1846-1855.
84. **W.P. Ozbirn, R.A. Jacobson, J.C. Clardy.** *J Chem Soc & Chem Comm.* 1971, p. 1062.
85. **H. Perron, A. Moores, I. Demachy, A. Lledos, Y. Jean, P. Le Floch.,** *New J. Chem.* 2004, Vol. 28, p. 838.
86. **A. Moores, F. Goettmann, C. Sanchez, P. Le Floch.** Phosphinine stabilised gold nanoparticles; synthesis and immobilisation on mesoporous materials. *Chem. Commun.* 2004, pp. 2842 - 2843.
87. **F.E. Hernandez, S. Yu, M. Garcia, A.D. Campiglia.** Fluorescence Lifetime Enhancement of Organic Chromophores Attached to Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2005, Vol. 109, pp. 9499-9504.
88. **Lakowicz, J. R.** *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* New York : Kulwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
89. **Rettig, W., Strehmel, B., Schrader, S. et Seifert, H.** *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine.* Berlin : Springer, 1999.
90. **Valeur, B. et Brochon, J. C.** *New Trends in Fluorescence Spectroscopy. Applications to Chemical and Life Sciences.* Berlin : Srpinger, 2001.
91. **Perrin, F.** "Polarisation de la lumière de fluorescence. Vie moyenne des molécules à l'état excité. *J. Phys. Radium.* Vol. 6, 7, pp. 390-401.
92. **Fleming, G.R.** *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy.* s.l. : Oxford University Press, Clarendon Press, 1986.
93. **Edward, J.T.** *J. Chemical Education.* 1970, Vol. 47, p. 261.

94. **T.S. Ahmadi, S.L. Logunov, M.A. El-Sayed.** Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 1996, Vol. 100, 20, pp. 8053-8056.
95. **W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom.** Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B.* 1992, Vol. 46, 20, pp. 13592-13595.
96. **C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E.I. Ippen, J.G. Fujimoto.** Femtosecond investigation of electron thermalization in gold. *Phys Rev B.* 1993, Vol. 48, 16, p. 12365.
97. **Ruppin, R.** Decay of an excited molecule near a small metal sphere. *J. Chem. Phys.* 1982, Vol. 76, 4, pp. 1681-1684.
98. **S. Bhowmick, S. Saini, V.B. Shenoy, B. Bagchi.** Resonance energy transfer from a fluorescent dye to a metal nanoparticle. *J. chem. Phys.* 2006, Vol. 125, 181102.
99. **G.P. Wiederrecht, G.A. Wurtz, J. Hranisavljevic.** Coherent coupling of molecular excitons to electronic polarizations of noble metal nanoparticles. *Nano Letters.* 2004, Vol. 4, 11, pp. 2121-2125.
100. **J.H. Hodak, I. Martini, G.V. Hartland.** Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Noble Metal Particles. *J. Phys. Chem. B.* 1998, Vol. 102, 36, pp. 6958-6967.
101. **S. Link, A. Furube, M.B. Mohamed, T. Asahi, H. Masuhara, M.A. El-Sayed.** Hot Electron Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles Embedded in MgSO<sub>4</sub> Powder Compared To Solution: The Effect of the Surrounding Medium. *J. Phys. Chem. B.* 2002, Vol. 106, pp. 945-955.
102. **S. Link, C. Burda, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed.** Electron dynamics in gold and gold–silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron–phonon relaxation. *J. Chem. Phys.* 1999, Vol. 111, 3, pp. 1255-1264.
103. **F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, F. Träger.** Decay Times of Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles by Persistent Spectral. *Phys Rev Lett.* 2000, Vol. 84, 24, pp. 5644-5647.
104. **H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, K. Hirao.** Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system. *Phys Rev B.* 1998, Vol. 57, 18.
105. **A. Escalle, G. Mora, F. Gagosz, N. Mezaillies, X.F. Le Goff, Y. Jean, P. Le Floch.** Cationic Dimetallic Gold Hydride Complex Stabilized by a Xantphos-Phosphole ligand: Synthesis, X-ray Crystal Structure, and Density Functional Theory Study. *Inorg. Chem.* 2009, Vol. 48, pp. 8415–8422.
106. **T. Gustavsson, L. Cassara, S. Marguet, G. Gurzadyan, P. van der Meulen, S. Pommeret.** Rotational diffusion of the 7-diethylamino-4-methylcoumarin C1 dye molecule in polar protic and aprotic solvents. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2003, Vol. 2, pp. 329-341.
107. **E.J. Fernandez, A. Laguna, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M.E. Olmos, J. Perez, M. Rodriguez-Castillo.** Pyridine gold complexes. An emerging class of luminescent materials. *Gold Bull.* 2007, Vol. 40, 3, pp. 172-183.
108. **E. Amouyal, M. Mouallem-Bahout.** Photophysical study of tolylterpyridine complexes. Intramolecular electron transfert in an osmium (II) dyad. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, pp. 509-513.
109. **M. Faraday,** *Philosophical Transactions of the Royal Society.* London : s.n., 1857.



# **ANNEXES**



## **ANNEXE 1 : Schéma détaillé du serveur laser PLFA**

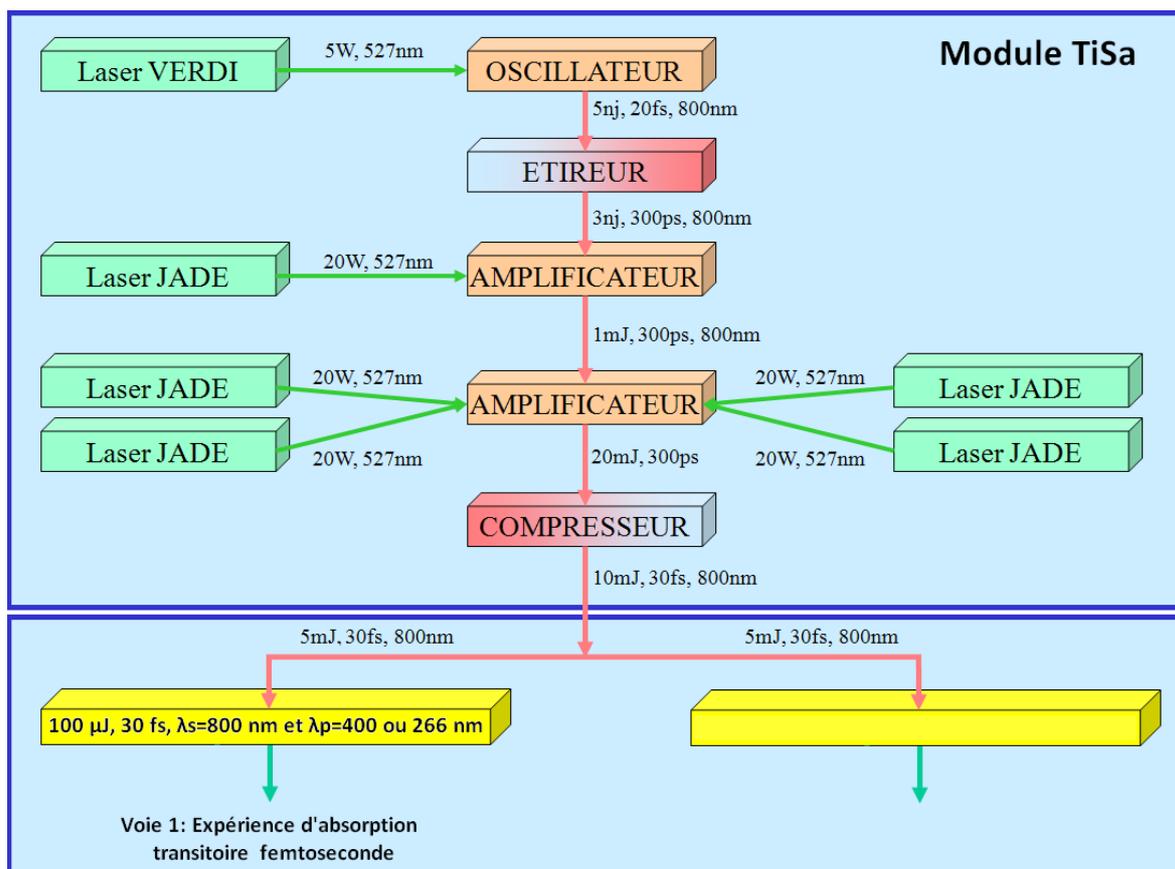


Le serveur laser PLFA (Plateforme Laser Femtoseconde Accordable) est un serveur de l'institut IRAMIS (Institut Rayonnement Matière Saclay) au CEA-Saclay. Il est installé au Service de Photons Atomes et Molécules (SPAM).

Le serveur fonctionne sur la base de quatre modules différents (*figure 90*):

- *La table oscillateur et étireur* : Un faisceau laser d'une puissance de 4 W à 527 nm émis par un laser continu VERDI passe par un oscillateur puis un stabilisateur de phase pour produire des impulsions d'une largeur temporelle de 20 fs, une énergie de 5 nJ à 800 nm. Avant de passer dans un découpeur d'impulsion de 1 KHz (Pockels), les impulsions sont étirées dans un Etireur de Offner afin de diminuer la puissance crête pour ne pas endommager les cristaux de TiSa de la table ampli régénératif. Le faisceau en sortie a une largeur temporelle de 300 ps et une énergie de 3 nJ.
- *La table ampli régénératif* : le faisceau issu de la *table oscillateur et étireur* est préamplifié en passant dans deux cristaux de TiSa pompés par un faisceau de 20 W issu d'un laser continu JADE (527 nm ; 220 ns ; 20 W ; 1 KHz). Le faisceau préamplifié à la sortie de la table a une énergie de 1 mJ pour une largeur de 300 ps à 800 nm.
- *La table ampli multipassage* : le faisceau issu de la *table ampli régénératif* est alors injecté dans un oscillateur avec un cristal TiSa placé sous vide ( $10^{-7}$  mbar) et cryogéné (-100°C) pour une amplification. Le cristal est pompé par quatre lasers JADE (527 nm ; 220 ns ; 20 W ; 1 KHz). Il permet d'avoir un gain égal à 5. A la sortie de la table et après plusieurs passages dans le cristal, le faisceau a une puissance de 20 mJ pour une largeur de 300 ps à 800 nm.
- *La table compression et accordabilité* : le faisceau issu de la *table ampli multipassage* est alors comprimé par un compresseur à réseaux. Les impulsions du faisceau à la sortie ont une énergie de 10 mJ pour une largeur temporelle de 30 fs à 800 nm.

Ce faisceau est ensuite utilisé sur la table d'expérimentation pour générer deux harmoniques (266 nm et 400nm). On prélève au maximum 6  $\mu$ J du faisceau sur les 60 à 80  $\mu$ J disponibles à 266 nm sur cette branche du serveur.



**figure 90** : Schéma de fonctionnement simplifié du serveur laser PLFA.

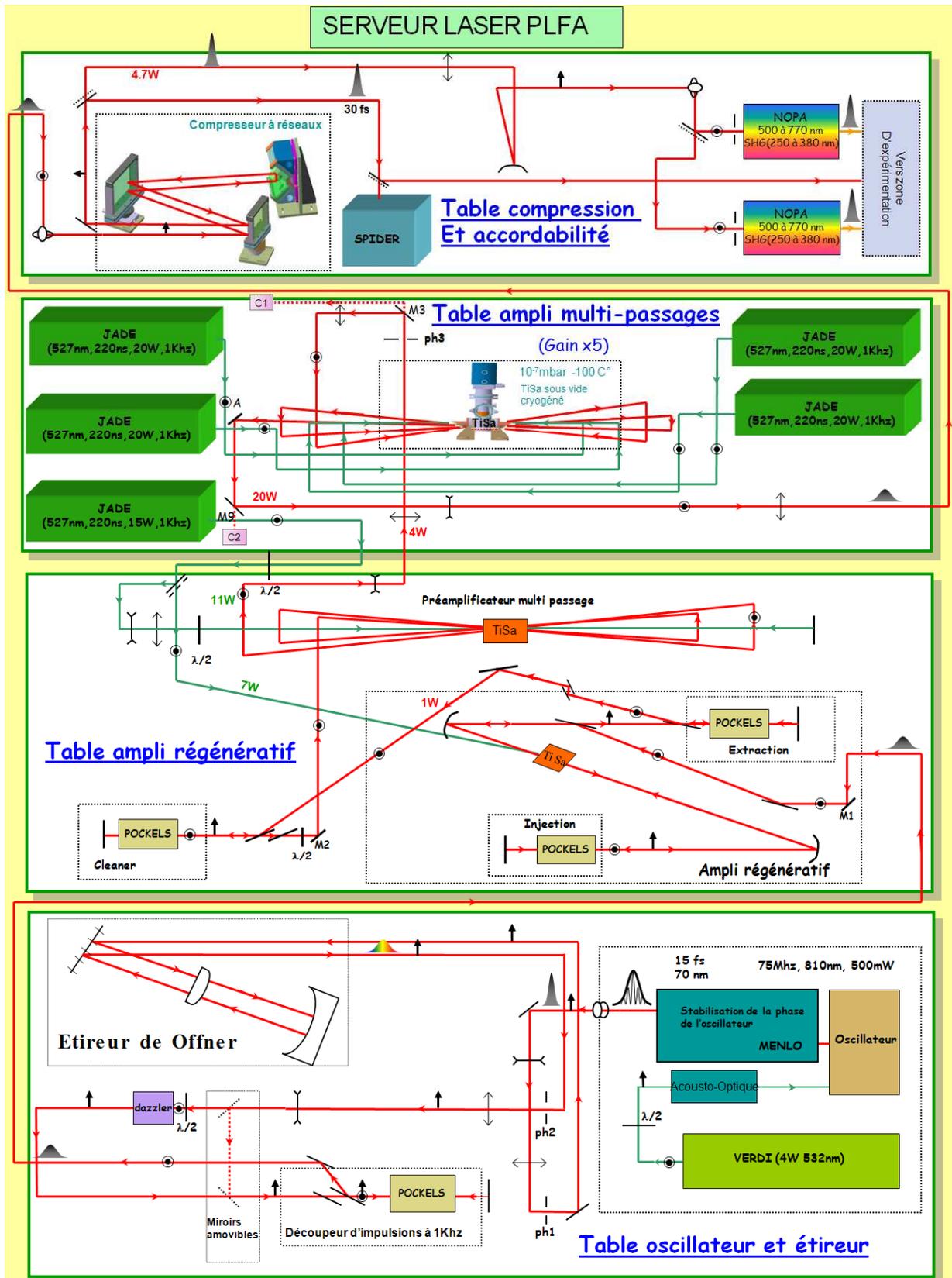


figure 91 : Schéma détaillé du serveur laser PLFA.



**ANNEXE 2 : Programme LabView de traitement des  
données obtenues par spectroscopie d'absorption  
transitoire femtoseconde**



Le programme que j'ai réalisé permet de traiter les données obtenues par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. Le programme d'acquisition des données sur cette expérience crée un fichier pour chacune des positions des miroirs sur la ligne à retard micrométrique (*figure 21*). Pour une acquisition donnée, il crée autant de fichiers qu'il existe de position des miroirs sur la ligne. Le nombre de pas est fixé par l'expérimentateur. Ces pas peuvent être configurés de manière à avoir différents intervalles sur différentes plages définies que parcourent les miroirs sur la ligne à retard micrométrique lors d'une acquisition. Etant donné qu'une mesure est constituée d'un nombre  $n$  d'acquisitions ( $n$  étant fixé par l'expérimentateur), le programme réécrit sur chaque fichier en faisant la moyenne de le signal mesuré sur la voie  $S_{\text{mesure}}$  et le signal mesuré sur la voie  $S_{\text{référence}}$  (*figure 26*). A la fin d'une mesure on récupère donc un nombre de fichier égale au nombre de pas voulu pour les  $n$  acquisitions d'une mesure. Chaque fichier contient la position des miroirs sur la ligne à retard micrométrique ainsi que trois colonnes de données. La première colonne étant les longueurs d'ondes spectrales mesurées du continuum, les deux suivantes étant les signaux moyennés sur  $n$  acquisitions respectivement de la voie sonde de mesure et de la voie sonde de référence (*figure 92*).

**08031901000.txt - Bloc-notes**

Fichier	Edition	Format	Affichage	?
16800.0003				
0370.7549	008017	006587		
0371.4220	008087	006468		
0372.0891	008007	006571		
0372.7562	008157	006777		
0373.4233	008184	006604		
0374.0904	008247	006756		
0374.7575	008271	006672		
0375.4246	008386	006820		
0376.0917	008377	006842		
0376.7588	008517	007046		
0377.4259	008664	007049		
0378.0930	008670	007227		
0378.7601	008828	007359		
0379.4272	008884	007504		
0380.0943	009006	007535		
0380.7614	009158	007690		
0381.4285	009311	007874		
0382.0956	009328	007962		
0382.7627	009384	008015		
0383.4298	009562	008216		
0384.0969	009722	008388		
0384.7640	009884	008640		
0385.4311	010016	008754		
0386.0982	010209	009016		
0386.7653	010420	009177		
0387.4324	010552	009279		
0388.0995	010653	009684		
0388.7666	010914	010035		
0389.4337	011170	010326		
0390.1008	011358	010481		
0390.7679	011658	010961		
0391.4350	011901	011266		
0392.1021	012398	011823		
0392.7692	012517	012328		
0393.4363	013044	012858		
0394.1034	013476	013409		

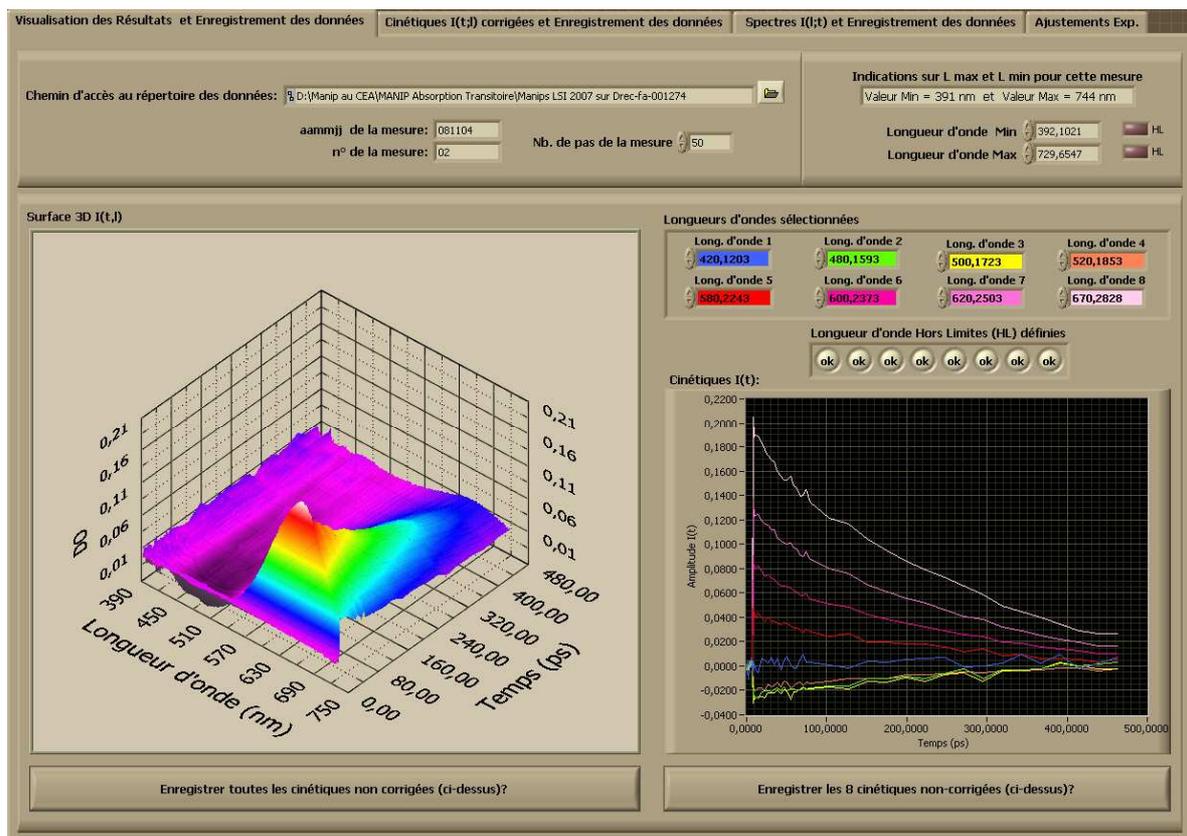
**Annotations:**

- Position absolue des miroirs sur la ligne à retard micrométrique (pointe vers 16800.0003)
- Colonne : longueurs d'ondes du continuum (pointe vers la première colonne de données)
- Colonne :  $S_{\text{mesure}}$  moyennée sur  $n$  acquisitions (pointe vers la troisième colonne de données)
- Colonne :  $S_{\text{référence}}$  moyennée sur  $n$  acquisitions (pointe vers la deuxième colonne de données)
- $S_{\text{référence}}$  moyennée sur  $n$  acquisitions pour  $\lambda_s = 377,4259 \text{ nm}$  (pointe vers 007049)
- $S_{\text{mesure}}$  moyennée sur  $n$  acquisitions pour  $\lambda_s = 394,1034 \text{ nm}$  (pointe vers 013476)

**figure 92** : Exemple de fichier d'acquisitions sur l'expérience d'absorption transitoire pour un pas donné.

J'ai développé un programme de traitement des données avec le logiciel LabView afin que ces mesures soient exploitables. J'ai choisi de faire ce programme sous le logiciel LabView. Le programme comporte quatre volets (*figure 93*):

- *Visualisation des Résultats et Enregistrement des données* : cet onglet permet de visualiser directement (sans traitement) le spectre résolu en temps  $\Delta DO(\lambda, t)$  ainsi qu'une sélection de huit cinétiques et d'enregistrer les données visualisées dans un fichier unique.
- *Cinétiques  $I(\lambda; t)$  corrigées et Enregistrement des données* : cet onglet permet de visualiser en 2D les cinétiques corrigées de la dispersion de la vitesse de groupe du continuum grâce à l'ajustement de la courbe de référence  $t(\lambda)$  mesurée pour les deux longueurs d'ondes pompe ( $\lambda_p = 400$  nm et 266 nm) sur une lame de verre de 1 mm d'épaisseur. On peut choisir la correction  $t(\lambda, \lambda_p)$  et enregistrer les cinétiques avec une base de temps corrigée suivant les longueurs d'ondes du continuum.
- *Spectres  $I(\lambda; t)$  et Enregistrement des données* : cet onglet permet de visualiser en 2D et en 3D les spectres corrigés et non corrigés de 11 positions de la ligne à retard micrométrique convertis en délais (ps). On peut aussi visualiser l'ensemble du spectre résolu en temps  $DO(\lambda; t)$  corrigé et enregistrer les données.
- *Ajustements Exponentiels* : cet onglet permet de faire un ajustement mono-, bi- ou tri-exponentiel (choix de l'utilisateur) des huit cinétiques choisies dans l'onglet « *Visualisation des Résultats et Enregistrement des données* » ainsi que de visualiser les ajustements.



**figure 93:** Face avant du programme LabView de traitement des données. On visualise ici le contenu du premier onglet : "Visualisation des Résultats et enregistrement des données".

Les spectres sont calculés à partir de la formule suivante pour une position sur la ligne à retard donnée :

$$DO(\lambda_s) = -\log \left[ \frac{S_m(\lambda_s)}{S_{\text{réf}}(\lambda_s)} \right]$$

où  $S_m(\lambda_s)$  et  $S_{\text{réf}}(\lambda_s)$  sont les éléments des colonnes 2 et 3 de la *figure 92*. Le programme d'acquisition calcule  $S_m(\lambda_s)$  et  $S_{\text{réf}}(\lambda_s)$  d'après l'équation [20].



## **ANNEXE 3 : Calcul des fluences dans l'expérience de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde**



### ♦ Calcul des fluences de mesure en fonction de l'énergie et de la longueur d'onde d'excitation.

La fluence représente l'énergie surfacique :

$$F = \frac{E}{S} \quad [27]$$

Au niveau de l'échantillon le diamètre du faisceau était de 0,4 cm de diamètre. D'où :

$$S = \pi r^2 = \pi \cdot 0,02^2$$

$$S = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \quad [28]$$

Nous avons travaillé avec des impulsions de 50 fs à 1 kHz pour deux énergies : 1  $\mu\text{J}$  et 6  $\mu\text{J}$ . D'après les équations [27] et [28] la fluence de mesure :

- pour E = 1  $\mu\text{J}$  est de:  $F_{1\mu\text{J}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1,26 \cdot 10^{-3}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$  [29]

- pour E = 6  $\mu\text{J}$  est de:  $F_{6\mu\text{J}} = \frac{6 \cdot 10^{-6}}{1,26 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$  [30]

Nous avons travaillé avec deux longueurs d'ondes pompe qui sont 266 nm et 400 nm.

Or : 
$$\begin{cases} 266 \text{ nm} \leftrightarrow 4,64 \text{ eV} \leftrightarrow 7,42 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ 400 \text{ nm} \leftrightarrow 3,10 \text{ eV} \leftrightarrow 4,96 \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{cases} \quad [31]$$

Le *tableau 5* ci-dessous donne les résultats des calculs de fluence de mesure  $F_m$  en photons par  $\text{cm}^2$  pour les longueurs d'ondes pompes :  $\lambda_p = 266 \text{ nm}$  et  $\lambda_p = 400 \text{ nm}$  pour une énergie de 1  $\mu\text{J}$  et une énergie de 6  $\mu\text{J}$  d'après les équations [29], [30] et [31] :

Energie par impulsion	$\lambda_p$ (nm)	$F_m$ (ph/cm <sup>2</sup> )
1 $\mu\text{J}$	266	$1,08 \cdot 10^{15}$
	400	$1,61 \cdot 10^{15}$
6 $\mu\text{J}$	266	$6,79 \cdot 10^{15}$
	400	$1,01 \cdot 10^{16}$

**tableau 5** : Fluence de mesure en  $\text{ph/cm}^2$  aux longueurs d'ondes d'excitation de 266 nm et 400 nm pour 1  $\mu\text{J}$  et 6  $\mu\text{J}$ .

**◆ Calcul des fluences de saturation en fonction des échantillons ainsi que de l'énergie et de la longueur d'onde d'excitation.**

La fluence de saturation  $F_{sat}$  représente l'énergie de saturation par unité de surface pour un milieu donné. Elle est exprimé en  $J/cm^{-2}$  et est défini par :

$$F_{sat} = \frac{\hbar\omega}{\sigma} \quad [32]$$

où  $\sigma$  est la section efficace d'émission stimulée est vaut :

$$\sigma = 3,82 \cdot 10^{-21} \cdot \varepsilon(\lambda) \quad [33]$$

avec  $\varepsilon(\lambda)$  le coefficient d'extinction molaire pour une longueur d'onde donnée, il est exprimé en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Le *tableau 6* ci-après donne les valeurs de  $\varepsilon(\lambda)$  des deux ligands pour chacune des longueurs d'ondes d'excitation. Les valeurs de  $\varepsilon(\lambda)$  sont calculées à partir des valeurs  $\varepsilon_{TPP}(371)$  et  $\varepsilon_{XTPDP}(371)$  données dans le chapitre 5.

Ligand	$\lambda_p$ (nm)	$\varepsilon(\lambda_p)$
TPP	266	7800
	400	16900
XTPDP	266	12500
	400	15000

**tableau 6 :** Coefficients d'extinctions molaires en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  des ligands TPP et XTPDP pour  $\lambda_p = 266$  nm et  $\lambda_p = 400$  nm.

A partir des équations [32] et [33] ainsi que du *tableau 6* on peut donc déterminer les fluences de saturation pour chaque ligand suivant l'énergie (1  $\mu J$  ou 6  $\mu J$ ) et la longueur d'onde d'excitation (266 nm ou 400 nm). Les résultats des calculs sont donnés dans le *tableau 7*.

Ligand	$\lambda_p$ (nm)	$F_{sat}(\lambda_p)$ ( $J/cm^{-2}$ )
TPP	266	$2,49 \cdot 10^{-2}$
	400	$7,68 \cdot 10^{-3}$
XTPDP	266	$1,55 \cdot 10^{-2}$
	400	$8,66 \cdot 10^{-3}$

**tableau 7 :** Fluences de saturations des ligands TPP et XTPDP pour  $\lambda_p = 266$  nm et  $\lambda_p = 400$  nm.

## **ANNEXE 4 : Étude de la Dynamique de Relaxation Électronique de Nanoparticules Diélectriques (TiO<sub>2</sub>)**



## Introduction

### Généralités :

Le champ de la recherche sur les nanoparticules recouvre une large gamme d'intérêts dans le domaine de la physique mais aussi dans d'autres domaines comme la chimie, et les sciences des matériaux.

Rappelons que le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui de la matière à notre échelle. Lorsque les dimensions caractéristiques des éléments diminuent du macroscopique au microscopique (quelques microns), des effets prépondérants à notre échelle deviennent négligeables, alors que d'autres deviennent très importants. Lorsque l'on diminue encore les dimensions pour atteindre les nanomètres, une autre frontière apparaît. Alors que, au-dessus du micron, les propriétés macroscopiques de la matière restent valables, il n'en est plus de même dans le domaine nanométrique. Le nombre d'atomes en surface devient non négligeable vis-à-vis du nombre d'atomes en volume. Le comportement de la matière donne alors lieu à de nouvelles propriétés physiques.

Le développement des lasers à impulsions ultras brèves et à très haute puissance a ouvert la porte à de nouvelles études portant sur des phénomènes électroniques à des échelles de temps allant jusqu'aux femtosecondes qui n'avaient alors encore jamais pu être explorés.

Le travail qui est présenté dans cette annexe, a été réalisé au CEA/Saclay à la Direction de Recherche sur l'Etat Condensé, les Atomes et les Molécules dans le service du Laboratoire des Solides Irradiés (DRECAM/LSI) qui est une unité mixte de recherche CEA/CNRS/Ecole Polytechnique.

A mon arrivée au laboratoire, de nombreuses recherches avaient déjà largement été menées sur les dynamiques de relaxation électronique des matériaux diélectriques massifs par différentes techniques et en particulier l'interférométrie fréquentielle. Ce travail a consisté à utiliser cette technique pour examiner et étudier la possibilité de l'appliquer à des nanoparticules diélectriques en solution colloïdale.

L'intérêt d'utiliser un laser femtoseconde comme un outil pour étudier les divers effets de l'irradiation laser sur des matériaux à grandes bandes interdites, les matériaux diélectriques, est tout d'abord la brièveté des impulsions ( $\approx 60$  fs) qui permet l'étude directe des phénomènes de relaxation électronique rapide grâce à une expérience de type pompe sonde résolue en temps. Puis, cette brièveté des impulsions nous permet aussi l'obtention des énergies crêtes très élevées qui engendrent des densités d'excitations électroniques suffisantes dans les matériaux diélectriques (absorption multiphotonique) qui nécessitent d'importantes énergies à cause de leur grande bande interdite. Cette caractéristique permet de mener des études précises tout en restant en dessous du seuil de claquage optique (grande puissance disponible: jusqu'à 1,7 TW mais de faibles énergie jusqu'à 100mJ). En ce qui concerne les expériences menées dans cette annexe nous avons utilisé que quelques dizaines de microjoules au maximum afin de ne pas modifier les caractéristiques physiques intrinsèques de l'échantillon étudié ni d'endommager leur surface.

Ces expériences sur les nanoparticules, comparées aux expériences sur les échantillons massifs, ont pour but de mettre en évidence l'influence de la taille du matériau ainsi que de la longueur d'onde du laser de pompe sur les mécanismes de relaxation électronique dans les diélectriques.

Plus précisément, nos objectifs sont :

- Déterminer si la technique de l'interférométrie fréquentielle est utilisable pour étudier les mécanismes de relaxation électronique dans les nanoparticules diélectriques (TiO<sub>2</sub> en particulier).
- Pour le TiO<sub>2</sub>, comparer les résultats de l'échantillon massif avec ceux des nanoparticules à différentes longueurs d'ondes.
- Et étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur les résultats expérimentaux.

Et les questions que l'on se pose sont:

- Quelle est l'influence de la taille des nanoparticules sur la durée de vie des paires électrons-trous ?

Comment se font les mécanismes de recombinaisons ? (sur place ? à la surface ? en interaction avec le solvant ?...)

### **Principe de la méthode optique pompe sonde :**

Afin d'étudier les aspects dynamiques des mécanismes d'excitation et de relaxation électronique, on est amené à utiliser des méthodes optiques résolues en temps.

L'impulsion pompe incidente induit une excitation électronique dans le matériau, qui est traditionnellement une excitation à un photon. Mais dans le cas des matériaux diélectriques à large bande interdite, et à condition d'avoir des puissances de faisceau laser suffisantes, l'excitation se fait par absorption simultanée de plusieurs photons. Cette modification du milieu conduit à une modification de l'indice du matériau que l'on sonde avec une deuxième impulsion moins intense, dont le retard avec l'impulsion pompe est variable.

Il existe principalement deux méthodes qui permettent de sonder les variations de la constante diélectrique (et donc de l'indice du milieu) qui est représentative des variations électroniques du matériau :

- Celle qui est la plus souvent utilisée, et bien connue, est l'absorption résolue en temps qui permet de mesurer l'absorption à partir de la partie imaginaire de la constante diélectrique perturbée  $\epsilon_2$  suivant la formule suivante:

$$A = 1 - \exp\left(-\frac{2L\omega}{c} \text{Im}(\epsilon_2^{1/2})\right)$$

- La deuxième méthode plus originale est celle de l'interférométrie fréquentielle résolue en temps. C'est la méthode qui a été utilisée pour réaliser les expériences décrites dans cette annexe. Elle consiste à mesurer la variation du déphasage entre deux impulsions sondes consécutives dont l'une est perturbée dans le matériau par l'impulsion pompe qui la précède (voir partie 2 de cette annexe).

Le déphasage est proportionnel à la différence de la partie réelle des constantes diélectriques du matériau dans son état non perturbé  $\epsilon_1$  et dans son état perturbé  $\epsilon_2$ . Il a comme expression :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} L [\text{Ré}(\epsilon_2^{1/2}) - \text{Ré}(\epsilon_1^{1/2})]$$

où, L est la longueur traversée par l'impulsion pompe dans le matériau, et où  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$  est la longueur d'onde de la voie sonde. Sachant que le carré de l'indice optique correspond à la constante diélectrique :  $\epsilon = n^2$ .

## 1. Définition de la constante diélectrique $\epsilon$

### 1.1. Rappel : Pour un diélectrique non perturbé

Tout d'abord rappelons la modélisation microscopique de la constante diélectrique d'un matériau non perturbé. Elle est définie pour une fréquence sonde  $\omega$  donnée :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{N_0 e^2}{m \epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{f_{i,j}}{\omega_{i,j}^2 - \omega^2 - i \frac{\omega}{\tau_{i,j}}}$$

Où,  $N_0$  est la densité électronique dans la bande de valence,  $m$  est la masse de l'électron,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\omega$  est l'impulsion sonde,  $f_{i,j}$  est la force d'oscillateur de la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction,  $\omega_{i,j}$  est la fréquence d'absorption entre les niveau  $i$  et  $j$ , et  $\tau_{i,j}$  est le temps de vie de l'exciton.

L'interaction de l'impulsion pompe avec le milieu engendre trois types des perturbations électroniques différentes dont il faut tenir compte : il y a tout d'abord les électrons dans la bande de conduction représentés par la densité électronique  $N_{BC}$ , la densité des électrons piégés  $N_{tr}$  dans la bande interdite, et enfin la densité électronique restante dans la bande de valence donnée par  $N_0 - (N_{BC} + N_{tr})$ . Il faut tenir compte, de plus, du terme de polarisation non linéaire (effet Kerr) provenant de l'interaction de l'impulsion pompe avec le milieu diélectrique. Ce sont ces perturbations qui sont à l'origine du changement de la constante diélectrique du matériau.

### 1.2. Perturbation d'un matériau diélectrique par un champ laser intense

#### 1.2.1. Déphasage dû à l'effet Kerr

L'effet Kerr optique (effet non linéaire du 3eme ordre) est le mécanisme physique qui est responsable de la modification de l'indice de réfraction d'un matériau diélectrique sous l'effet du passage d'une onde lumineuse. Cet effet joue un rôle fondamental sur le comportement de la lumière dans les matériaux diélectriques. L'effet Kerr qui s'observe aux très hautes fréquences est produit par le champ électrique même du rayon lumineux qui traverse le matériau. Il faut alors tenir compte de la susceptibilité d'ordre 3 pour les matériaux à symétrie d'inversion car on doit tenir compte des termes non linéaires du champ dans l'expression de la polarisation électronique induite par la superposition de la pompe et la sonde. L'indice de réfraction varie alors linéairement avec l'intensité lumineuse comme suit:

$$\Delta n = n - n_0 = n_2 \cdot I_p$$

Où  $I_p$  est l'intensité de la pompe,  $n_0$  l'indice du matériau en l'absence de lumière et  $n_2$  l'indice non linéaire effectif du milieu sondé. De plus, on peut, noter que l'indice de réfraction non linéaire effectif  $n_2$  est positif pour les matériaux diélectriques. Ce qui implique que le déphasage observé dû à l'effet Kerr est un déphasage positif et ceci seulement quand il y a recouvrement spatial et temporel des impulsions pompe et sonde.

### 1.2.2. Déphasage dû à l'excitation des électrons de la bande de conduction

Les électrons pendant la durée de l'impulsion absorbent un ou plusieurs photons pour franchir la bande interdite et se trouvent dans un état excité de la bande de conduction. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , la bande interdite est de 3,0eV et n'absorbe en principe pas le rayonnement à 800 nm (ceci correspond à une énergie des photons de 1,57eV).

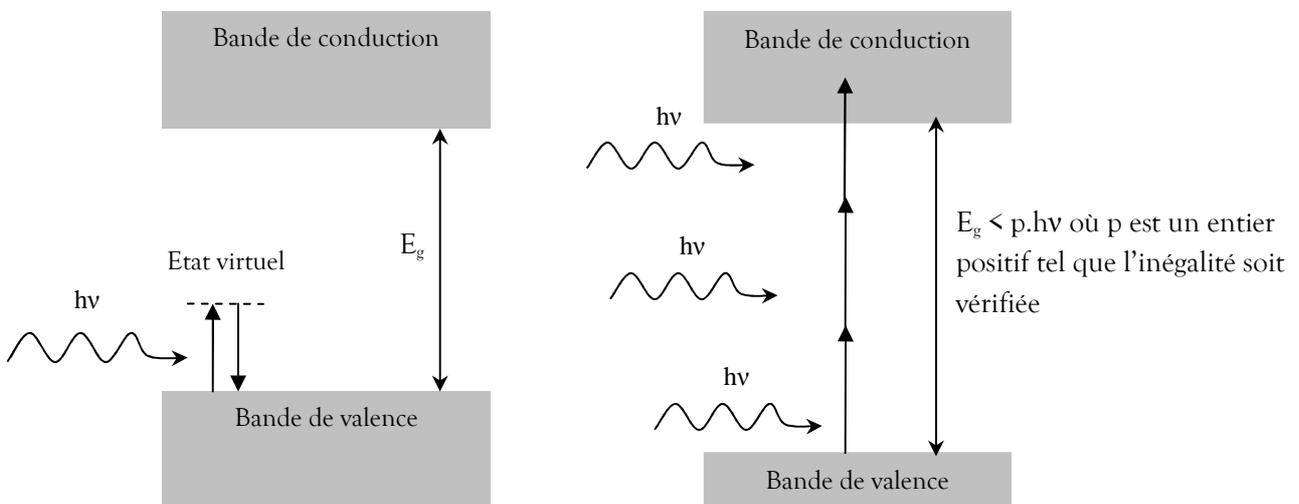
Cependant avec un laser femtoseconde dont l'énergie des impulsions crêtes peut atteindre des valeurs très élevées (de l'ordre de 100mJ/impulsion c'est-à-dire des puissances crêtes de 1,7 TW), le temps d'interaction électron-photon est inférieur au temps de relaxation de l'électron entre l'état virtuel dans le gap et la bande de valence. Avant que l'électron ne retourne dans la bande de valence, il a donc le temps de réagir avec un autre photon qui le fait monter en énergie au sein de la bande interdite.

Ce processus se répète le nombre  $p$  de fois nécessaire afin que le produit de  $p$  par l'énergie des photons soit supérieur ou égale à  $E_g$ . On a alors un phénomène dit : d'absorption multiphotonique.

La figure A4.1 ci-après montre :

\* à gauche : le cas où l'éclairement est faible (l'électron retourne dans la BV. Un autre photon n'a pas eu le temps d'interagir avec lui avant qu'il ne relaxe dans la bande de valence). Ce phénomène est à l'origine de l'effet Kerr.

\* à droite : le phénomène d'absorption multiphotonique où, bien que les photons ont une énergie inférieure à celle de l'énergie de gap, il y a excitation de l'électron par l'absorption simultanée de plusieurs photons.



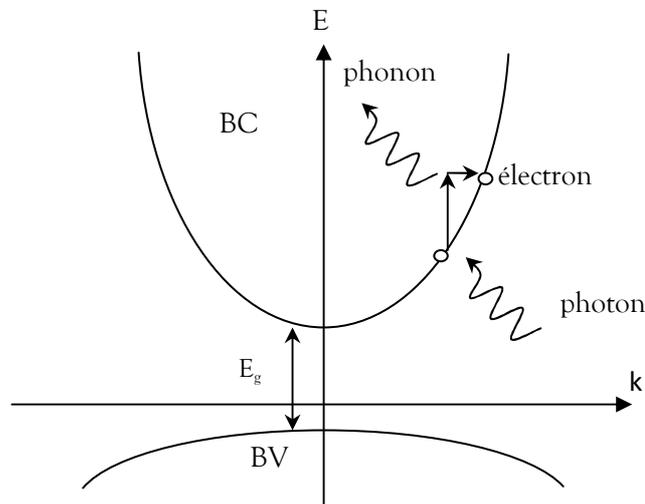
**figure A4.1 :** Schéma d'absorption « classique » (à gauche) et schéma d'absorption multiphotonique (à droite).

Il peut également y avoir absorption et émission de photons par les électrons de conduction.

Une fois dans la bande de conduction, un électron ne peut pas émettre ou absorber de photon par une simple interaction avec le champ créé par le laser car la conservation de l'énergie et de l'impulsion ne serait pas respectée. Afin qu'il puisse y avoir absorption ou émission de photons par les électrons de conduction il faut qu'il y ait l'intervention d'un

troisième élément dans l'interaction afin de respecter la conservation de la quantité de mouvement.

Cet élément peut aussi bien être un défaut, une impureté ou encore un phonon. C'est ce dernier qui intervient majoritairement dans les matériaux diélectriques à grande bande interdite à cause de l'existence du fort couplage entre les électrons et les phonons. On peut voir sur la *figure A4.2* un exemple d'interaction électron-photon assisté par un phonon.



**figure A4.2 :** Emission d'un phonon par une collision électron-photon. (Collision électron-photon-phonon).

Après le passage de l'impulsion pompe et la création des excitons (paires électron-trou) qui s'en suit, certains matériaux « piègent » les électrons dans le bas de la bande de conduction à cause des interactions des électrons avec les phonons du réseau qui sont des interactions lentes. Il y a donc accumulation d'électrons dans le bas de la bande de conduction, ce qui engendre une forte densité électronique à cet endroit. Ceci a pour conséquence de perturber la constante diélectrique du matériau et d'avoir  $Re(\epsilon_1^{1/2}) < Re(\epsilon_2^{1/2})$ . Le déphasage est alors négatif et directement proportionnel à la densité des électrons dans la bande de conduction.

Quel est alors le déphasage induit par cette perturbation ? On a vu que le passage de la pompe induit une excitation des paires électrons trous dans le matériau. Le fait que les trous ont une masse effective très grande devant celle des électrons explique qu'on puisse négliger la contribution de ces derniers dans la variation de l'indice  $\Delta n$  du milieu. On peut alors considérer que les électrons sont libres dans la bande de conduction qui est alors considérée comme parabolique et isotrope.

La contribution à l'indice complexe  $n$  du milieu est alors donnée par la formule

suivante :

$$n^2 = \epsilon_{BC} = -\frac{\omega_p f_{BC}}{\omega^2 + i\omega \omega_c}$$

où :  $\omega$  est la fréquence de la sonde.

$n_0$  indice du milieu non excité.

$\omega_c = 1/\tau_{e,p}$  est la fréquence de collision des électrons de conduction.

$f_{BC}$  est la force d'oscillateur pour les transition vers la bande de conduction.

$\omega_p = \frac{n_{BC} e^2}{\epsilon_0 m^*}$  : est la fréquence plasma du gaz d'électron de conduction avec  $m^*$  la masse effective des électrons.

Puis, dans certain matériaux, les électrons excités par l'impulsion pompe finissent par se désexciter en se piégeant dans des centres profonds du gap, causés par des déformations du réseau. Après le passage de la pompe, le matériau ne retrouve donc pas son état initial.

Quelle est alors la contribution au déphasage de ces porteurs piégés ?

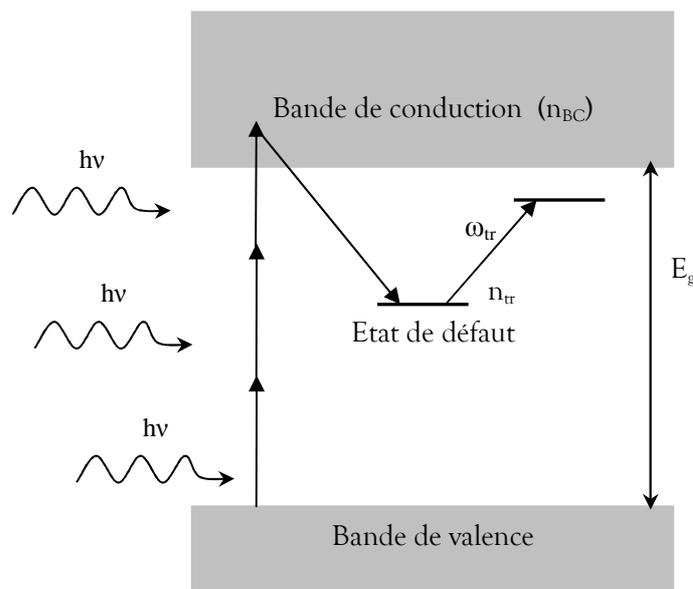
### 1.2.3. Les électrons piégés

On vient de voir qu'après l'excitation des électrons dans la bande de conduction par des processus multiphotoniques, ces électrons peuvent se relaxer en se « piégeant » en bas de la bande de conduction.

Cependant ces électrons peuvent aussi se relaxer en se piégeant dans des états de défaut créés par des déformations du réseau dues aux excitations électroniques. En effet, la création d'un exciton, paire électron-trou, crée une polarisation locale dans le milieu qui déforme le réseau ; ce qui a pour conséquence de créer des états pièges dans la bande interdite du diélectrique. Le fait que la paire électron trou ne se recombine pas s'explique par le fait que les excitons formés par les paires électron-trous se trouvent dans des sphères

de rayon supérieur à  $r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon kT}$  qui est le rayon au dessus duquel l'exciton peut échapper à l'attraction coulombienne. Les électrons de la bande de conduction se relaxent alors dans les états de défaut du gap.

Le piégeage des électrons dans ces états du gap prolonge alors le temps de vie des excitons, dit auto-piégés, ce qui crée une densité électronique dans la bande interdite du matériau qui va perturber la constante diélectrique du matériau et donc le déphasage mesuré.



**figure A4.3 :** Réabsorption d'un photon ( $\omega_{tr}$ ) par un électron piégé dans les états de défaut du gap.

Comme on peut le voir sur la *figure A4.3*, ces électrons piégés dans les états de défaut du gap peuvent réabsorber un photon ( $\omega_{tr}$ ) et passer dans un état plus excité.

La constante diélectrique du matériau et par conséquent les propriétés intrinsèques du matériau sont perturbés. En effet, comme on le verra par la suite, les matériaux qui piègent les électrons photoexcités dans les états de défauts du gap, ont un déphasage positif à l'état final, ceci vient du fait que  $Re(\epsilon_1^{1/2}) > Re(\epsilon_2^{1/2})$  quand on piège les électrons dans les états de défauts du gap.

Le fait que les électrons de la bande de conduction puissent se désexciter en se piégeant dans des centres profonds de la bande interdite de certains matériaux implique l'augmentation de leur durée de vie sur ces niveaux. On peut alors parler de l'existence d'une densité  $n_{tr}$  de porteurs dans la bande interdite. Si on considère un nombre N de transitions possibles pour les électrons de la bande de conduction vers les états du milieu du gap, la contribution de ces électrons piégés à la variation d'indice s'écrit alors :

$$n^2 = \epsilon_{tr} = \frac{n_{tr} e^2}{m_{tr} \epsilon_0} \frac{f_{tr}}{\omega_{tr}^2 - \omega^2 - i \frac{\omega}{\tau_{tr}}}$$

- où :
- $m_{tr}$  est la masse effective des électrons piégés
  - $\omega_{tr}$  est leur fréquence d'oscillation
  - $\omega$  est la fréquence de l'impulsion sonde
  - $f_{tr} = \sum_j f_j$  où  $f_j$  la force d'oscillateur de la transition j

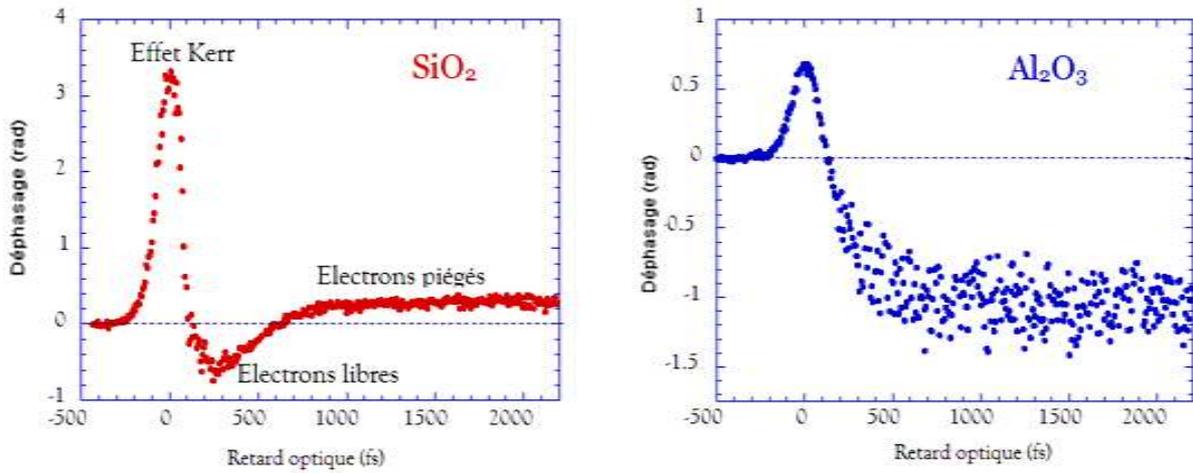
On peut alors noter que le signe de la variation de l'indice n (et par conséquent le déphasage dû aux porteurs piégés) va dépendre du signe de  $(\omega_{tr}^2 - \omega_s^2)$ . Si la fréquence de la sonde est supérieure à  $\omega_{tr}$ , le déphasage sera négatif. Et inversement, si  $\omega_s$  est inférieur à  $\omega_{tr}$ , le déphasage sera positif.

Ce phénomène de piégeage des excitons est commun à tous les halogénures d'alcalin (NaCl, KBr...). Il est également observé dans certains oxydes et il est particulièrement mis en évidence dans le SiO<sub>2</sub> où les électrons se retrouvent piégés très rapidement dans la bande interdite avec un temps d'environ 150 fs.

Par exemple, dans le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristallin (mais aussi le MgO, le diamant...), les électrons restent dans la bande de conduction très longtemps (des dizaines de picosecondes). Soit, au contraire, l'évolution des électrons après excitation est très rapide comme pour le SiO<sub>2</sub> (en environ 150fs les électrons se piègent : le déphasage est positif).

En résumé dans une expérience d'interférométrie fréquentielle résolue en temps on s'attend à mesurer deux types de spectre selon le matériau.

On peut voir, dans la *figure A4.4*, des exemples de la mesure du déphasage pour le SiO<sub>2</sub> (à gauche) et le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à droite) en fonction du retard optique entre l'impulsion pompe et S2 :



**figure A4.4** : Mesure du déphasage pour  $\text{SiO}_2$  (à gauche) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (à droite) en fonction du retard optique entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde S2.

A l'état final, si le déphasage reste négatif c'est que les électrons sont dans le bas de la bande de conduction, s'il est nul c'est que les paires électron-trous se sont recombinées et enfin si le déphasage est positif à l'état final alors les électrons se sont désexcités dans des états piégés de la bande interdite du matériau.

Remarque : Le processus décrit ci-dessus est aussi valable lorsqu'on excite le matériau avec des photons d'énergie supérieures au gap. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , on a travaillé avec un faisceau pompe de 800nm (énergie des photons correspondant : 1,56eV), ainsi qu'avec un faisceau de 266nm (énergie des photons correspondant : 4,7eV). Dans ce dernier cas l'excitation est directe et plus efficace.

### 1.3. Expression de la constante diélectrique perturbée par le faisceau pompe

L'expression de la constante diélectrique d'un matériau perturbé par l'impulsion pompe s'écrit alors :

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m\varepsilon_0} (n_0 - n_{BC} - n_{tr}) \sum_{i,j} \frac{f_{i,j}}{\omega_{i,j}^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_{i,j}}} + \frac{e^2}{\varepsilon_0} \left( -\frac{n_{BC}f_{BC}}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau_{e,p}}} + \frac{n_{tr}f_{tr}}{m} \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_{tr}}} \right) + \chi_{eff}^3 E_p^2$$

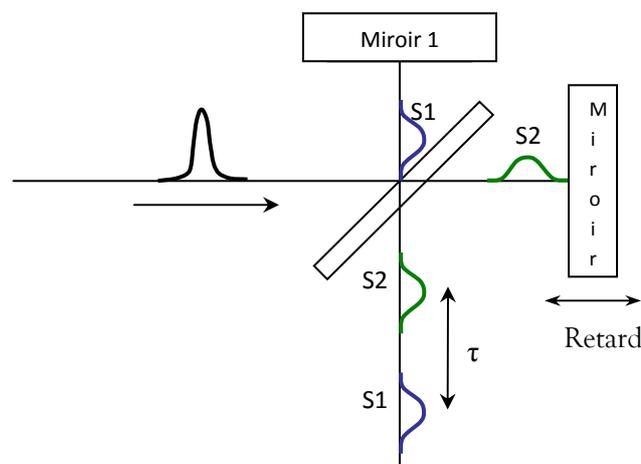
Où, le premier terme est la contribution de la densité électronique de la bande de valence,  $m^*$  est la masse effective de l'électron dans la bande de conduction,  $\omega_r$  est la fréquence d'excitation entre le niveau fondamental et le premier état (défaut) dans le gap,  $\frac{1}{\tau_{tr}}$  et  $f_{tr}$  sont respectivement la largeur de la transition et la force d'oscillateur y correspondant ;  $f_{BC}$  est la force d'oscillateur pour les transitions vers la bande de conduction, et  $\tau_{e,p}$  correspond à la largeur de la transition,  $\chi_{eff}^3$  est la susceptibilité non linéaire effective de troisième ordre et enfin  $E_p$  le champ électrique associé à l'impulsion pompe du laser.

## 2. Techniques et moyens expérimentaux

### 2.1. Le principe de l'interférométrie

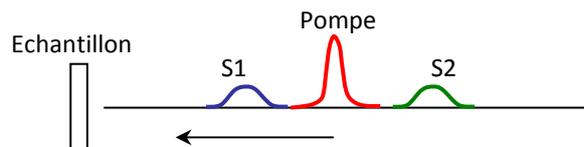
L'interférométrie fréquentielle permet de mesurer le changement de phase d'une impulsion sonde, due aux changements de l'indice de réfraction induit dans le milieu par le passage d'une impulsion pompe.

Il s'agit d'une expérience de type pompe sonde qui permet de mesurer la différence de chemin optique dans l'échantillon de deux impulsions sondes consécutives et identiques que l'on nomme respectivement S1 et S2. Elles sont issues d'une même impulsion qui est divisée en deux impulsions identiques grâce à la séparatrice d'un Michelson. Puis elles sont séparées spatialement grâce aux deux bras du Michelson dont l'écartement permet de contrôler l'intervalle de temps  $\tau$  (de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes) qui sépare S1 et S2 comme on peut le voir sur la *figure A4.5*.



**figure A4.5** : Schéma illustrant la génération des impulsions sondes S1 et S2.

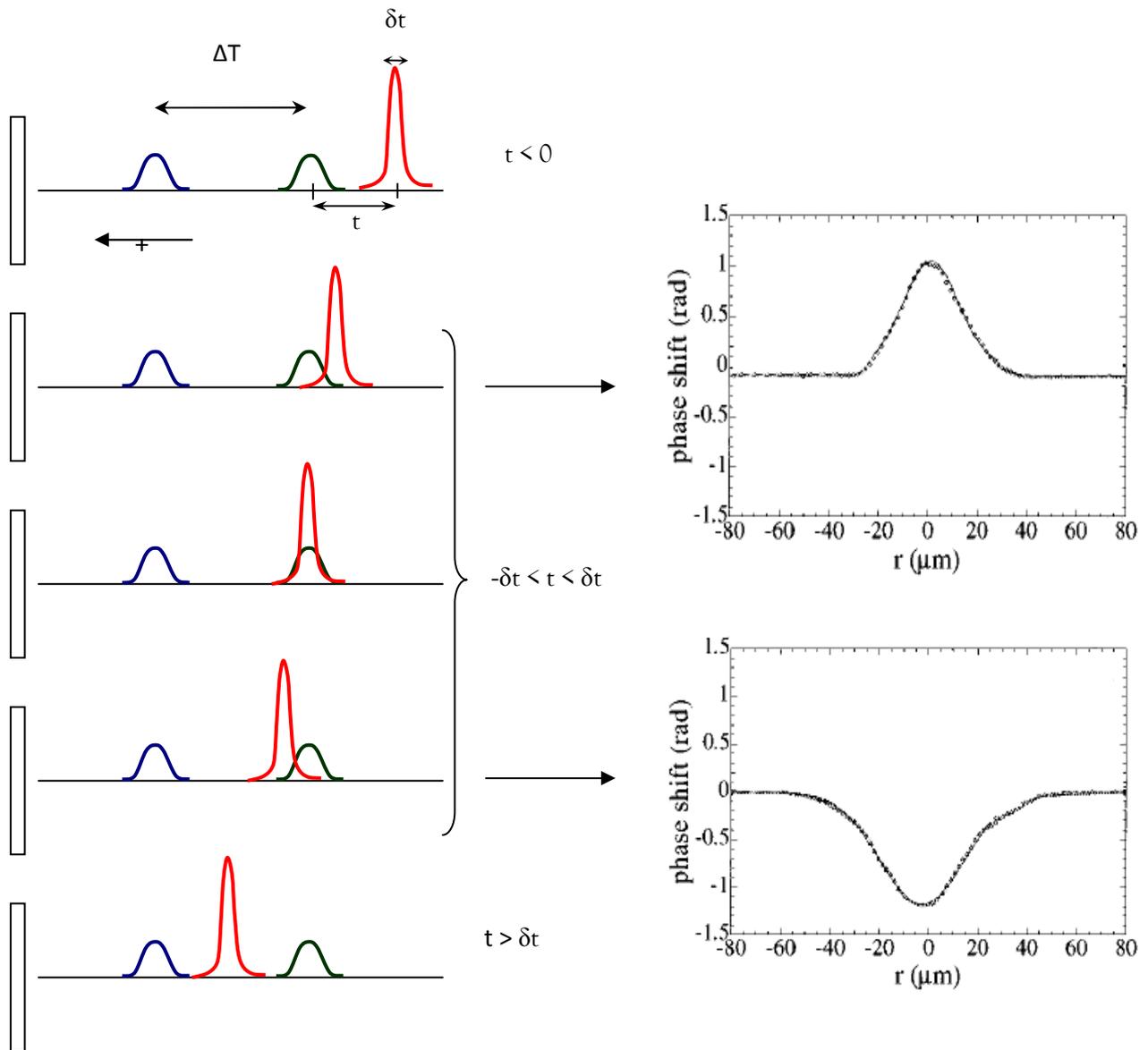
Une impulsion pompe est intercalée entre S1 et S2 comme on peut le voir sur le schéma suivant.



S1 est l'impulsion de référence et S2 est l'impulsion qui permet de sonder la perturbation induite par le passage de la pompe dans l'échantillon. C'est elle qui va nous permettre de faire la mesure de la variation d'indice, et par conséquent du déphasage, par interférence avec S1.

Cette variation de chemin optique dans l'échantillon entre S1 et S2 s'explique par la variation de l'indice de réfraction dans le matériau qui est donc causée par le passage de l'impulsion pompe qui perturbe le milieu.

Dans cette expérience, les deux sondes suivent rigoureusement le même chemin optique (à part la variation dans l'échantillon à étudier) et sont spatialement distinctes. Pour les faire interférer, on doit donc les étirer afin qu'elles puissent se recouvrir spatialement. On utilise pour cela un spectromètre qui étire les impulsions afin d'obtenir un recouvrement spatial entre S1 et S2, ce qui nous permet alors de faire les mesures de décalage de franges d'interférences nécessaires pour la détermination du déphasage.



**figure A4.6 :** déphasage en fonction du retard entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde de mesure S2.

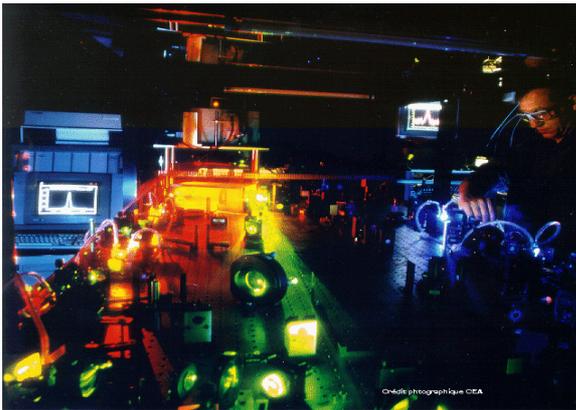
Sur la figure A4.6 :

- Quand  $t < 0$ , le déphasage  $\Delta\Phi$  est nul (par convention on a choisit  $t=0$  correspondant au moment où l'impulsion pompe et S2 se superposent). [ $\Delta\Phi=2\pi.L.\Delta n / \lambda$ ].
- Quand  $\delta t < t < \delta t$  et qu'il y a recouvrement entre l'impulsion pompe et sonde, on se trouve en présence de l'effet Kerr et des processus d'excitations électroniques. Les processus multiphotoniques ou à un photon d'énergie supérieur ou égale à  $E_g$  impliquent une diminution du déphasage en valeur absolue car la présence d'électrons dans la bande de conduction induit une variation négative de l'indice de réfraction. La largeur de ce déphasage négatif est inférieure à la largeur du déphasage positif dû à l'effet Kerr optique. Lorsque  $t=0$  l'effet Kerr est maximum.
- Quand on se trouve dans le cas où il n'y a plus recouvrement de l'impulsion pompe et de la sonde c'est-à-dire quand  $t < \delta T$  : l'effet Kerr optique disparaît et il ne reste plus que l'effet des électrons libres dont l'évolution dépend des matériaux étudiés.

## 2.2. Le serveur laser LUCA (Laser Ultra Cour Accordable)

### 2.2.1. Caractéristiques techniques

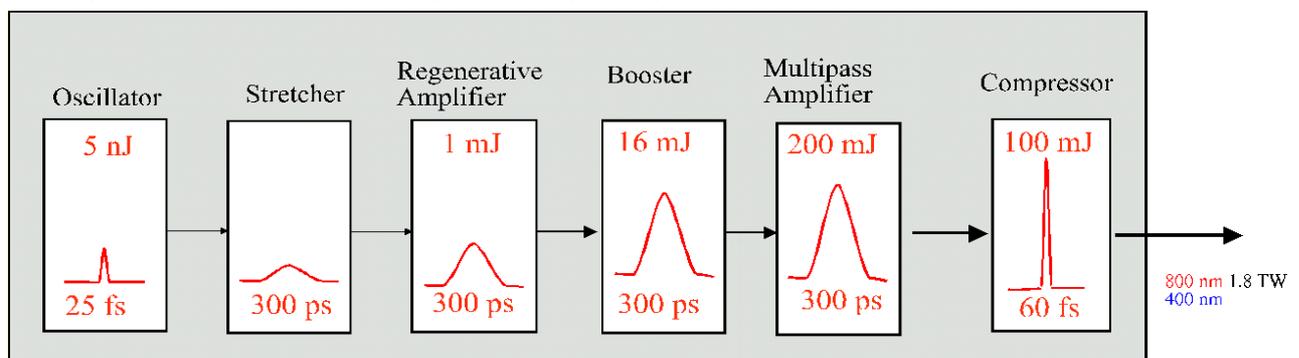
Nous avons réalisé nos expériences sur le serveur laser femtoseconde comportant deux sous modules appelés Femto 1 et Femto 2 (module avec lequel on a travaillé) du DRECAM appelé LUCA. Il s'agit d'un laser TiSa amplifié, délivrant des impulsions d'une durée de 50fs, avec une énergie de plusieurs dizaines de milli-joules (70mJ) à un taux de répétition de 20Hz et une longueur d'onde de 800nm (IR proche). Ce laser étant relativement complexe, il fonctionne comme un serveur, c'est à dire qu'une équipe d'ingénieurs et de techniciens sont en charge de la mise en route et de la maintenance du laser. Je n'ai donc jamais eu à mettre en route ou aligner ce laser. J'en donne donc une description brève.



**Le module Femto 2 :** Le faisceau IR incident est amplifié jusqu'à obtenir une énergie de 200 mJ/impulsion avant d'être séparé en deux faisceaux (la répartition en énergie entre ces deux faisceaux est ajustable). Il y a en général une expérience par voie. Chaque faisceau possède son compresseur. Il est donc possible de changer la durée d'impulsion si nécessaire sur les deux voies séparément. Le coefficient de transmission des compresseurs est de l'ordre de 50%. De ce fait la puissance crête du système est proche des 2 TW. Les valeurs du contraste temporel est de  $2 \cdot 10^4$  à 2ps et  $1 \cdot 10^5$  à 5ps. Un autre paramètre crucial, pour obtenir une haute énergie, est l'aptitude à la focalisation du faisceau laser; la distribution en énergie est proche d'un profil super-gaussien ( $n > 2$ ). La valeur de ce paramètre  $M^2$  est 3,6.

### 2.2.2. Acheminement du faisceau

On peut voir sur la *figure A4.7*, l'acheminement du faisceau pour obtenir un laser impulsionnel avec une énergie crête de 100 mJ pour une largeur impulsionnel de 60fs ce qui correspond à environ 1,8 TW de puissance par impulsion à 800nm.



**figure A4.7 :** Génération d'un faisceau impulsionnel femtoseconde.

Tout d'abord, une cavité oscillante linéaire avec un milieu amplificateur de TiSa couplée avec un découpeur à 20Hz génère un faisceau impulsionnel de largeur 25 fs pour une énergie crête de 5nJ, puis ce faisceau passe dans un étireur qui élargie les impulsions jusqu'à 300ps afin de pouvoir amplifier les impulsion sans endommager les cristaux amplificateurs en TiSa, ce faisceau passe par la suite dans une deuxième cavité oscillante en TiSa qui va donc amplifier l'énergie crête jusqu'à 1mJ on fait passer ensuite le faisceau dans deux amplificateurs en TiSa multipassages pompés par des laser YAG d'où le faisceau ressort avec un énergie crête de 200mJ avec toujours une largeur de 300ps. Pour finir le faisceau passe dans un compresseur qui atténue l'énergie crête de 50% on passe donc à 100mJ pour une largeur finale de 60fs ce qui représente une puissance crête d'environ 1,8TW.

On peu voir en annexe A un schéma détaillé des différents éléments du serveur laser.

### 2.2.3. Récapitulation des caractéristiques techniques du serveur laser LUCA

Spécifications techniques de LUCA	
Taux de répétition	20 Hz
Durée de l'impulsion (I.R.)	60 fs
Bande spectrale	20 nm
Longueur d'onde	800 nm
Contraste temporel (2 ps)	$\sim 2 \cdot 10^4$
Contraste temporel (5 ps)	$\sim 10^5$
Contraste temporel	$> 10^5$ ns
Energie/impulsion (Femto1)	$\sim 1$ mJ
Energie/impulsion (Femto2)	100 mJ
Stabilité en énergie (déviation standard)	2%
Puissance crête (Femto1)	$\sim 20$ GW
Puissance crête (Femto2)	1,7 TW
$M^2$ (Femto1)	$\sim 1$
$M^2$ (Femto2)	$\sim 3,6$

### 2.3. Caractéristiques des échantillons de nanoparticules.

Nous avons étudié un échantillon de TiO<sub>2</sub> massif sous la forme d'une plaque carrée de 1 mm d'épaisseur.

Puis, nous avons étudié des solutions de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> qui nous ont été préparées par le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique par Thierry Gacoin.

- Premier échantillon : nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en solution colloïdale de 50 nm d'une concentration de 263 g/L.
- Deuxième échantillon : nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en solution colloïdale de 5 nm d'une concentration de 51,38 g/L.

### 2.4. Le montage expérimental : Expérience pompe-sonde

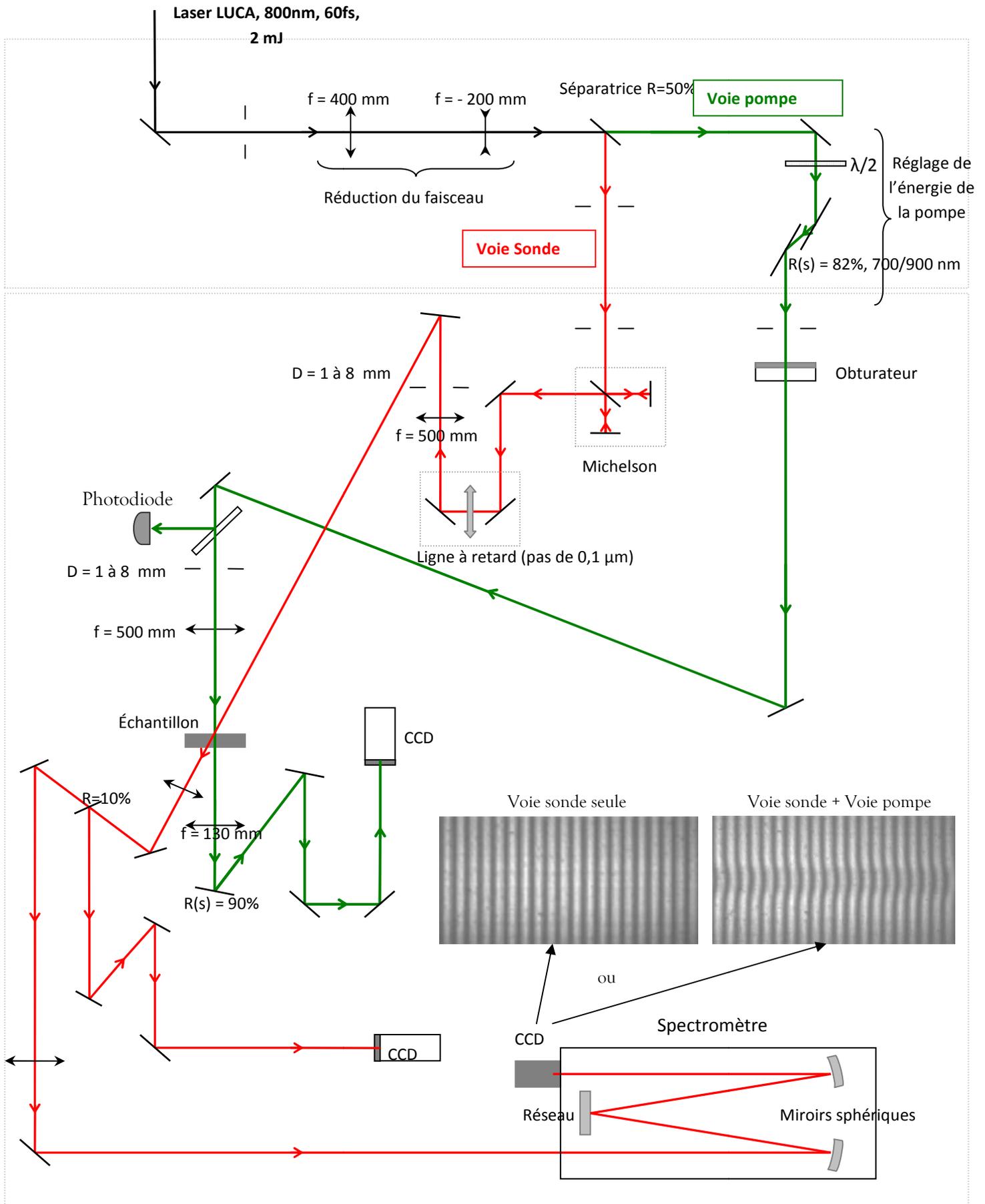
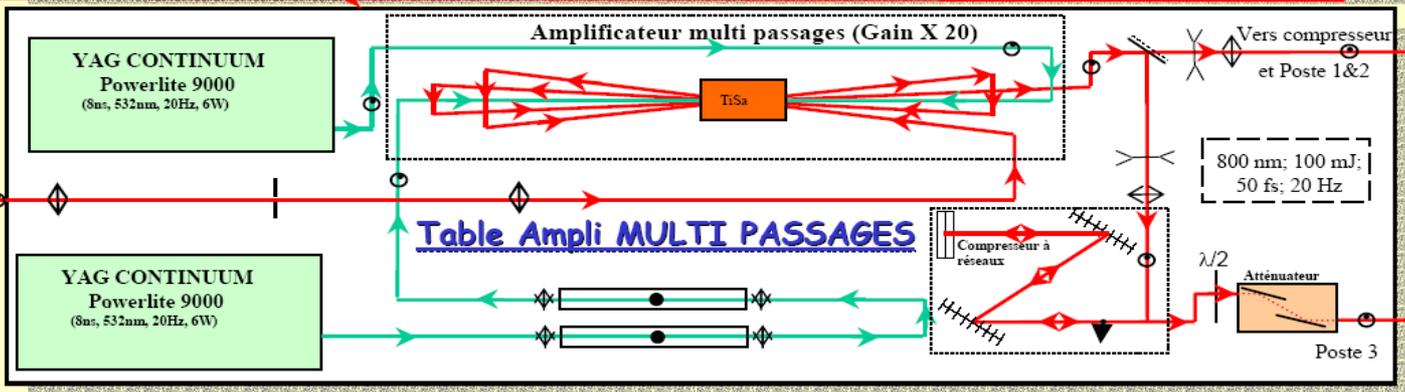
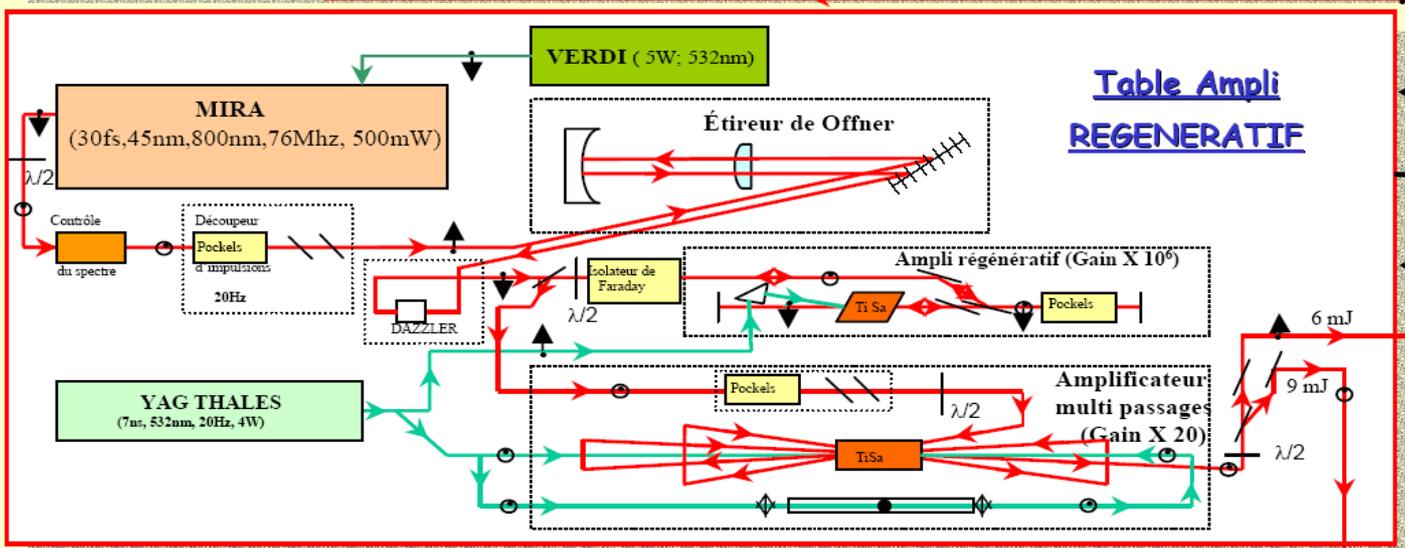
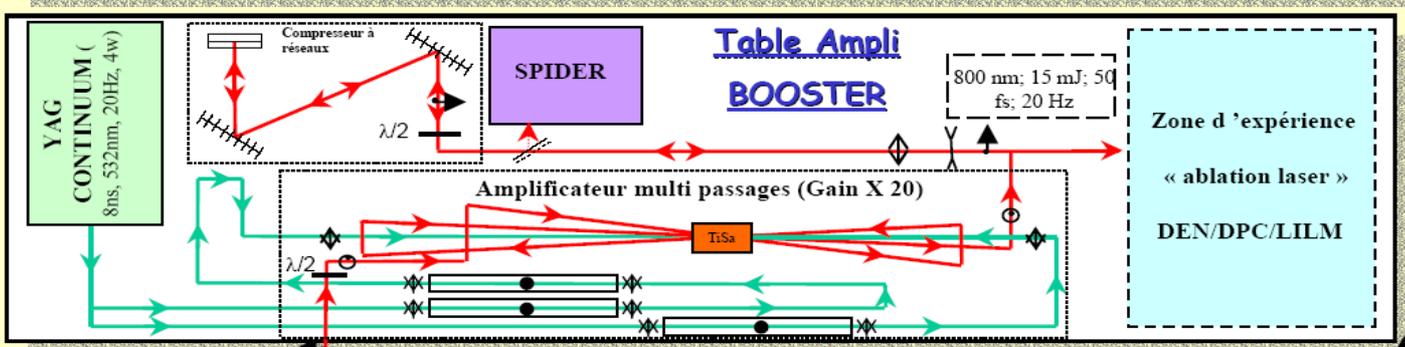
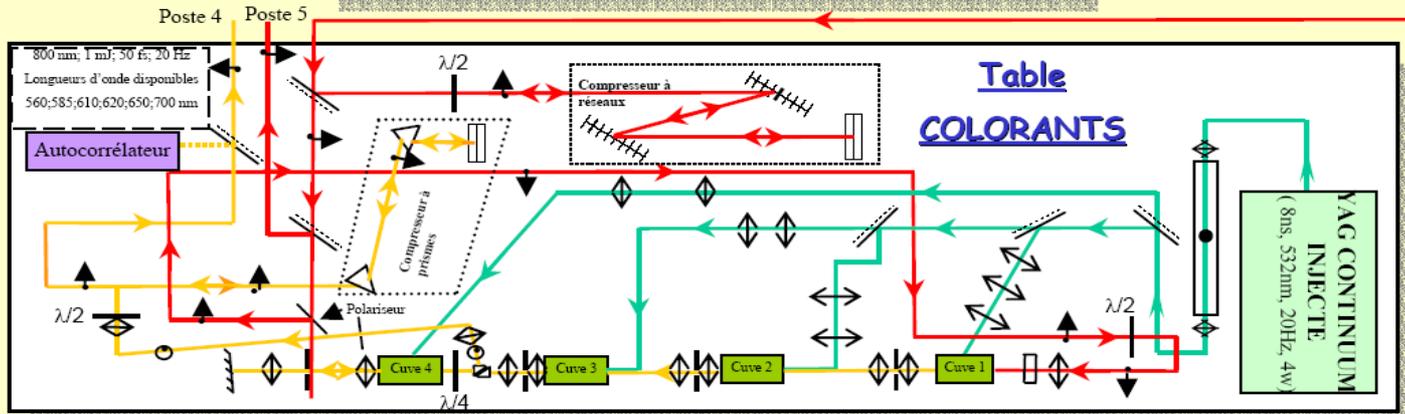


Schéma détaillé du serveur laser LUCA

# Serveur Laser LUCA

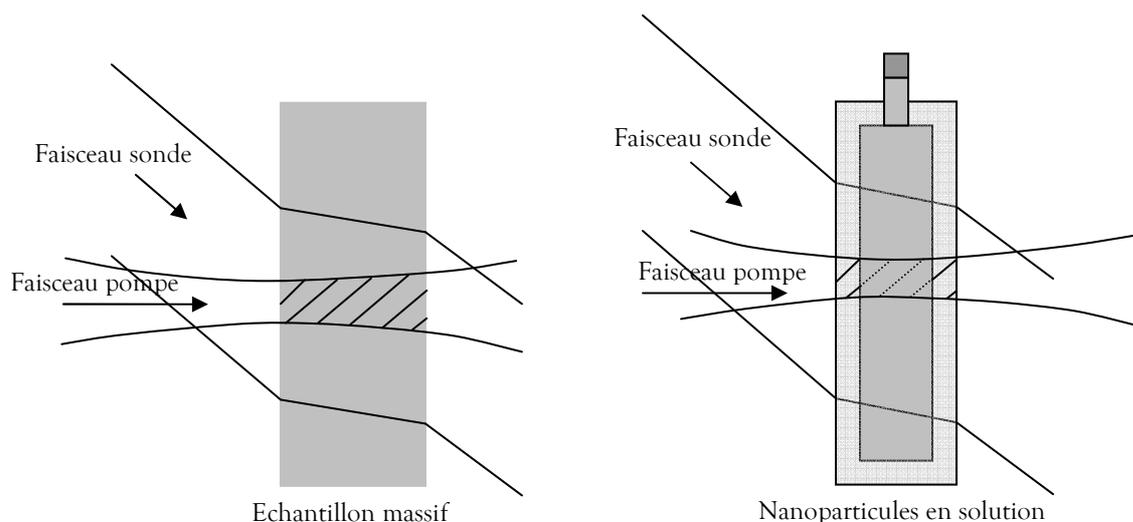


Le montage expérimental illustré sur la page précédente utilise deux faisceaux issus de la même source laser LUCA (800nm) présentée dans le paragraphe précédent.

Le faisceau mère subit une atténuation puis est séparé grâce à une lame séparatrice ( $T=50\%$ ) en deux faisceaux qui constituent la voie sonde et la voie pompe. Le faisceau sonde passe dans un Michelson qui permet de créer les deux impulsions sondes dont on peut régler l'intervalle de temps qui les sépare en jouant sur la longueur des bras du Michelson (on a choisi que les deux impulsions sonde soient séparées temporellement de :  $\Delta t = 90$  fs). Puis le faisceau passe dans une ligne à retard dont le moteur permet d'avoir des pas de  $0,1\mu\text{m}$ . Puis un système de lentille et de miroir focalise le faisceau sur l'échantillon avec un angle d'incidence de  $17^\circ$  par rapport à la normale à l'échantillon.

Parallèlement, le faisceau pompe passe à travers un atténuateur constitué d'une lame demi-onde et de deux polariseurs, afin de pouvoir contrôler l'intensité de la pompe, puis il passe à travers un obturateur et est enfin focalisé sur l'échantillon en incidence normale grâce à un jeu de miroirs et une lentille.

Dans le cas d'un échantillon massif les deux faisceaux doivent être superposés et focalisés à la surface de l'échantillon (voir *figure A4.8* à droite). Alors que pour les nanoparticules étudiées, qui sont en solution dans un solvant, le mélange est placé dans un flacon. Dans ce cas, la superposition et la focalisation doit évidemment se faire à l'intérieur du flacon qui contient le mélange (voir *figure A4.8* à gauche), ceci a posé quelques difficultés.



**figure A4.8 :** Superposition des faisceaux sondes et pompes dans un échantillon massif (à gauche) et dans une cellule contenant une solution de NP (à droite).

Une fois sorti de l'échantillon, le faisceau pompe est imagé sur une caméra, ce qui nous permet d'avoir un contrôle visuel de la pompe au niveau de l'échantillon, et le faisceau sonde est en partie (10%) focalisé sur une caméra toujours pour avoir un contrôle visuel et le reste (90%) est envoyé dans un spectromètre qui élargit les deux impulsions sondes afin de les faire interférer. On effectue alors les mesures grâce au programme d'acquisition qui est relié à une caméra CCD qui se trouve à la sortie du spectromètre.

## 2.5. Le programme d'acquisition

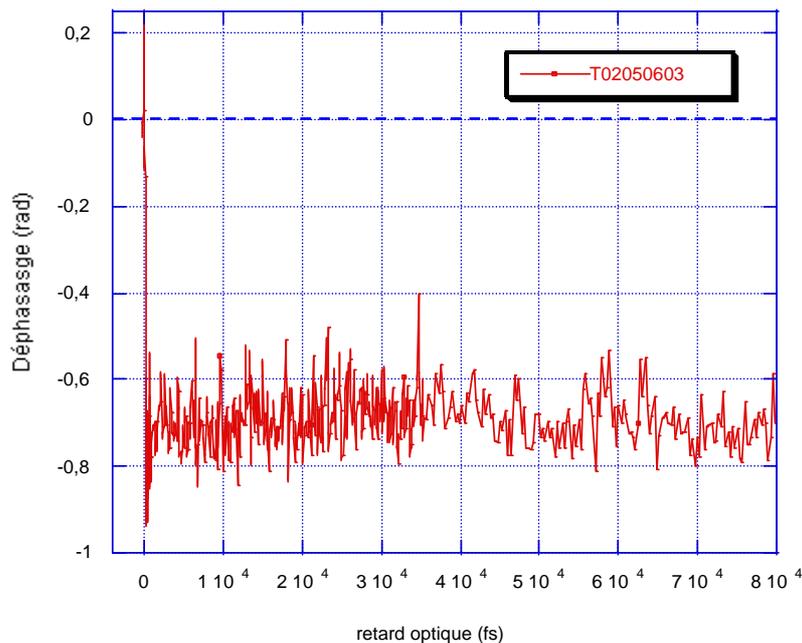
Le programme d'acquisition sous LabVIEW a été conçu par l'équipe du laboratoire. Il présente plusieurs volets : l'initialisation pour l'acquisition, l'acquisition, et la visualisation de l'image CCD.

Ce programme récupère l'image et effectue la Transformée de Fourier pour chaque ligne de la caméra CCD, ce qui donne  $\Phi(r)$ , pour un retard donné entre la pompe et la sonde. On peut alors faire varier ce retard, ou faire une mesure en fonction de l'intensité de la pompe, pour un retard donné.

## 3. Résultats expérimentaux et modélisations

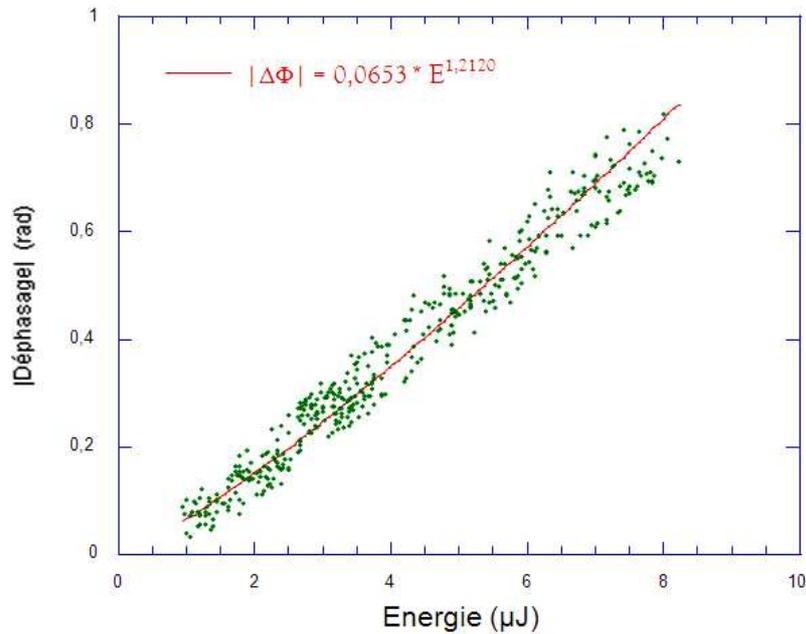
### 3.1. Expérience pompe sonde sur le TiO<sub>2</sub> massif monocristallin

La mesure le déphasage, en fonction du retard optique entre la voie pompe et la voie sonde à 800nm (courbe rouge nommée T02050603, *figure A4.9*), montre la présence d'un effet Kerr important suivi d'un déphasage négatif quasi constant qui décroît très lentement. Ceci peut s'expliquer par le fait que les électrons excités dans la bande de conduction ont une durée de vie longue et relaxent très lentement.



**figure A4.9 :** Mesure du déphasage pour du TiO<sub>2</sub> massif à une longueur d'onde de la pompe fixée à 800nm et une fluence de  $3,17 \cdot 10^{-2} \text{J/cm}^2$

On peut voir sur la *figure A4.10* la mesure du déphasage en fonction de l'énergie pour le TiO<sub>2</sub> massif avec  $\lambda_p = 800\text{nm}$ . Pour un processus multiphotonique, on s'attend à une variation du signal en  $I^n$  où  $n$  est le nombre de photons nécessaire pour exciter un électron dans la bande de conduction et  $I$  l'intensité du faisceau pompe.



**figure A4.10** : Mesure du déphasage en fonction de l'énergie pour le  $\text{TiO}_2$  massif avec  $\lambda_p = 800\text{nm}$ .

$E_g(\text{TiO}_2) = n \cdot h\nu = n \cdot h \cdot c / \lambda \approx 3,1 \text{ eV}$  où  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents. Avec :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ;  $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ , et  $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  on trouve que  $n \approx 2$ . Pour exciter les électrons de valence dans le  $\text{TiO}_2$  il faut donc au minimum absorber deux photons.

Or, le fit de la courbe  $|\Delta\Phi|$  en fonction de l'énergie de la voie pompe, montre que  $n \approx 1,2$  : on fait donc des excitations à 1 photon. Ce ne sont donc pas les électrons de la bande de valence que l'on excite dans la bande de conduction mais des électrons piégés dans la bande interdite puisqu'on a vu qu'il fallait théoriquement 2 photons pour exciter un électron de valence dans la bande de conduction par un processus multiphotonique dans le  $\text{TiO}_2$ .

Notons que l'ordre de grandeur de la densité d'électrons dans la bande de conduction est de :

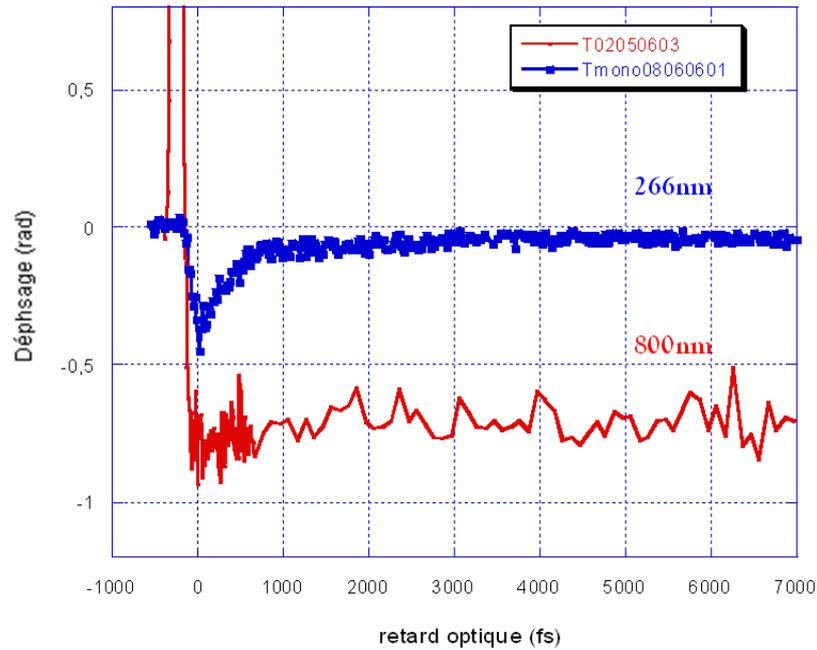
$$\Delta\Phi \sim -0,5 \text{ rad}; \Delta n \sim 10^{-3} \text{ d'où on trouve } N_{\text{BC}} \sim 4 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^3$$

Nous avons repris cette même expérience pompe sonde sur le  $\text{TiO}_2$  massif à  $266\text{nm}$  (ce qui correspond à l'harmonique 3 du laser). A cette longueur d'onde l'énergie des photons incidents sur l'échantillon est très supérieure à l'énergie de bande interdite du  $\text{TiO}_2$  ( $3,1\text{eV}$ ).

En effet :  $E(\lambda=266\text{nm}) = h\nu = h \cdot c / \lambda \approx 4,66 \text{ eV} > E_g(\text{TiO}_2) = 3,1 \text{ eV}$ . Les processus d'excitation à cette longueur d'onde de la pompe sont donc des excitations à 1 photon.

Cette fois-ci, l'absorption d'un photon conduit à la création d'un trou dans la bande de valence et d'un électron dans la bande de conduction ce qui n'est pas possible à  $800\text{nm}$ .

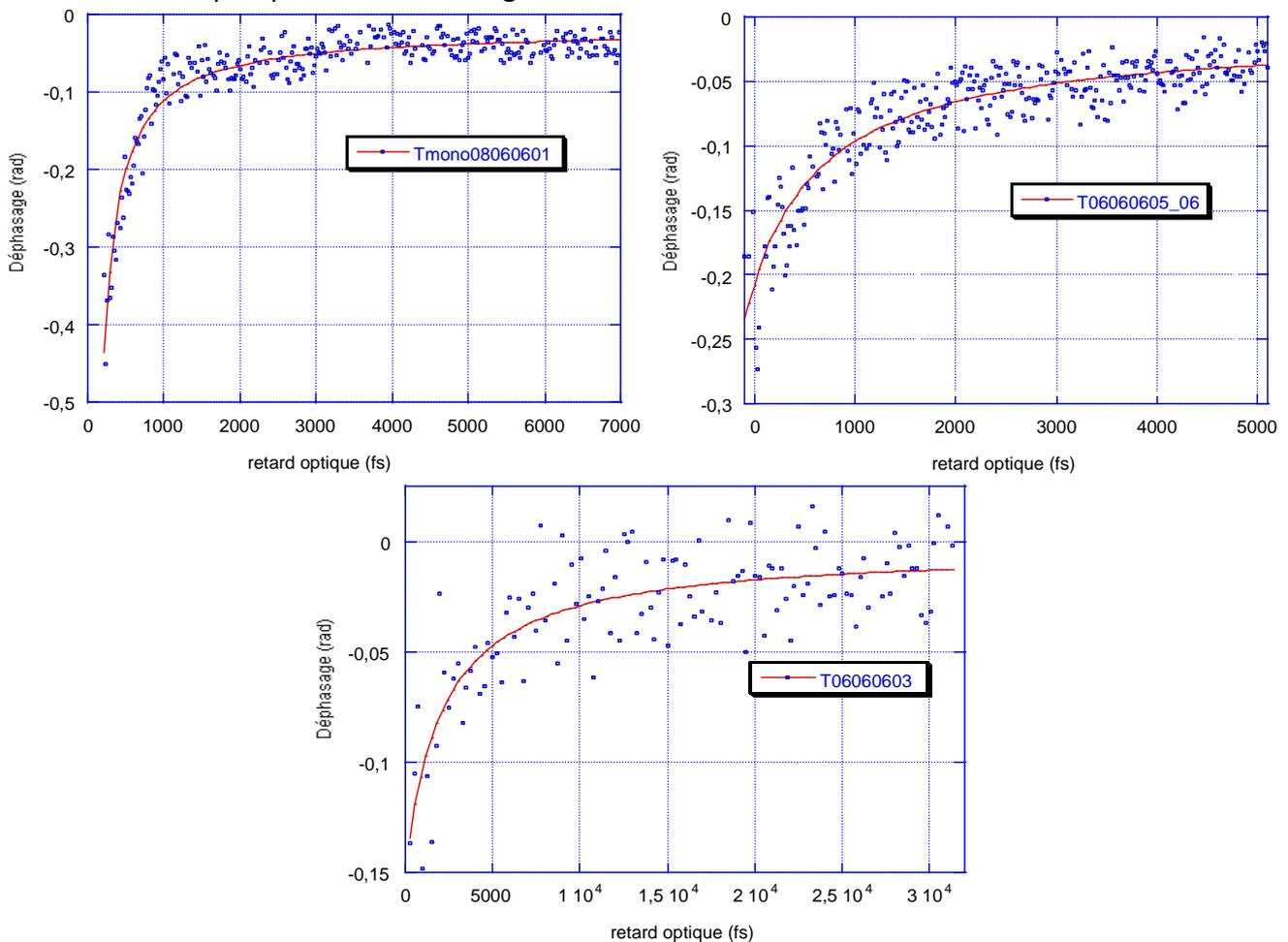
On peut voir sur la *figure A4.11* le déphasage en fonction du retard optique : la courbe bleue correspond au résultat obtenu à  $266\text{nm}$  pour le  $\text{TiO}_2$  massif qui est comparé à celui à  $800\text{nm}$ .



**figure A4.11** : Comparaison aux différentes longueurs d'onde pompe du  $\text{TiO}_2$  massif. Courbe rouge : 800nm ; fluence :  $3,17 \cdot 10^{-2} \text{J/cm}^2$  et courbe bleu : 266nm ; fluence :  $3,39 \cdot 10^{-2} \text{J/cm}^2$ .

A 266nm, la dynamique est beaucoup plus rapide. En effet, en une picoseconde on passe d'environ -0,45 rad à -0,02 rad. Cette relaxation rapide correspond à un piégeage des paires électron-trous.

Nous avons réalisé des mesures de l'évolution du déphasage à différentes intensités du faisceau pompe. Ces résultats figurent sur les trois courbes suivantes :



On peut voir ci-dessous les résultats des ajustements exponentiels du déphasage en fonction du retard optique pour le monocristal de TiO<sub>2</sub> et pour une longueur d'onde de l'impulsion pompe de 266nm, ceci pour trois densités électroniques initiales dans la bande de conduction différentes. On trouve que pour :

\* Tmono08060601 :  $\tau = 416\text{fs}$  pour un signal  $\Delta\Phi_{\text{max}} \approx -0,4 \text{ rad}$

\* T06060605 :  $\tau = 802\text{fs}$  pour un signal  $\Delta\Phi_{\text{max}} \approx -0,25 \text{ rad}$

\* T06060603 :  $\tau = 3700\text{fs}$  pour un signal  $\Delta\Phi_{\text{max}} \approx -0,15 \text{ rad}$

Ceci montre que le temps de relaxation est d'autant plus rapide que l'intensité de la pompe est importante. Il ne peut donc pas s'agir d'une loi exponentielle. La vitesse de piégeage augmentant avec la densité d'excitation semble plutôt indiquer qu'on serait bien en présence d'une cinétique de second ordre :  $\frac{dN_{BC}}{dt} = -kN_{BC}^2$ .

Les courbes en trait plein sur les trois figures sont des ajustements suivant cette loi d'évolution du second ordre.

Voici les résultats de ces ajustements :

\* Tmono08060601 :  $\Delta\Phi_{\text{max}} \cdot t = 36,4 \text{ rad.s}$

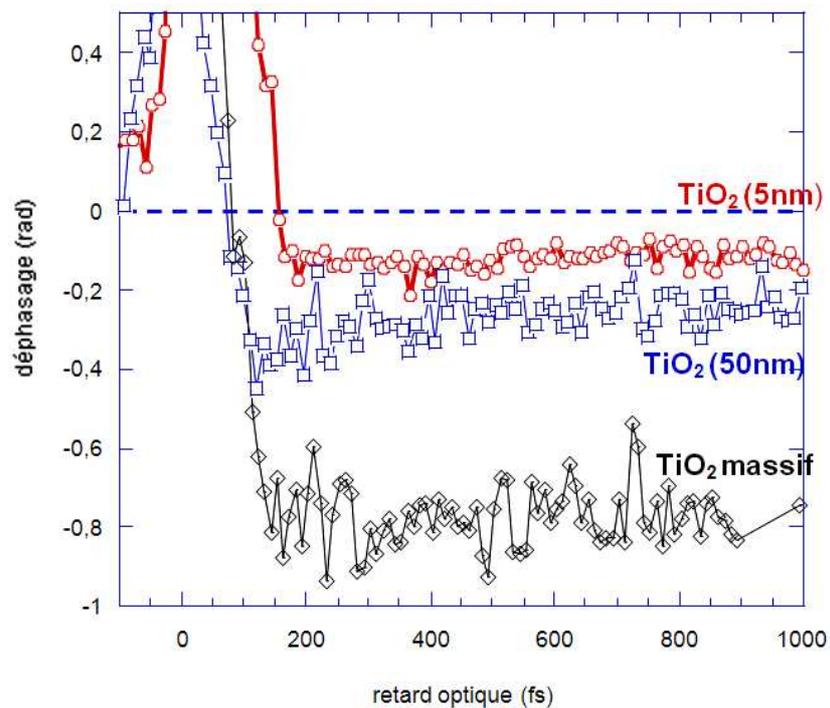
\* T06060605 :  $\Delta\Phi_{\text{max}} \cdot t = 34,5 \text{ rad.s}$

\* T06060603 :  $\Delta\Phi_{\text{max}} \cdot t = 43 \text{ rad.s}$  (il y a une plus grande incertitude sur cette mesure car l'énergie était faible).

La valeur de  $(\Delta\Phi_{\text{max}} \cdot t)$  est similaire pour les trois ajustements, le bon accord obtenu entre les ajustements et les résultats expérimentaux confirme l'hypothèse d'une cinétique du second ordre.

### 3.2. Expérience pompe sonde sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à $\lambda_p=800\text{nm}$

On peut voir sur les courbes de la *figure A4.12* les variations du déphasage en fonction du retard optique entre la voie sonde et la voie pompe pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> massif (T02050603 en noir), des nanoparticules de 50 nm de TiO<sub>2</sub> (T15050609et10 en bleu) et enfin des nanoparticules de 5 nm de TiO<sub>2</sub> (T10050604\_05 en rouge) pour des éclaircissements identiques pour les échantillons de nanoparticules :



**figure A4.12 :** Déphasage en fonction du retard optique des échantillons de TiO<sub>2</sub> massif (T02050603 en noir), des nanoparticules de 50 nm de TiO<sub>2</sub> (T15050609et10 en bleu) et des nanoparticules de 5 nm de TiO<sub>2</sub> (T10050604\_05 en rouge).

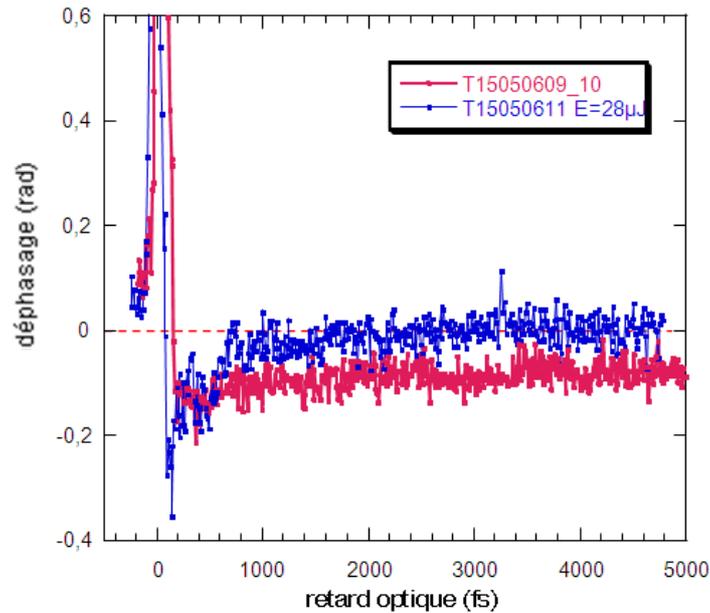
On voit que pour les trois échantillons, la variation temporelle du déphasage est similaire. Quelque soit le retard optique après la différence de phase due à l'effet Kerr, le déphasage reste constant. Le paramètre de taille n'intervient donc pas à cette longueur d'onde de la pompe (800nm).

Les nanoparticules étant des solutions colloïdales dans l'eau, on peut alors se demander quelle est l'influence de l'eau sur nos mesures.

### 3.3. Influence de l'eau à $\lambda_p=800\text{nm}$

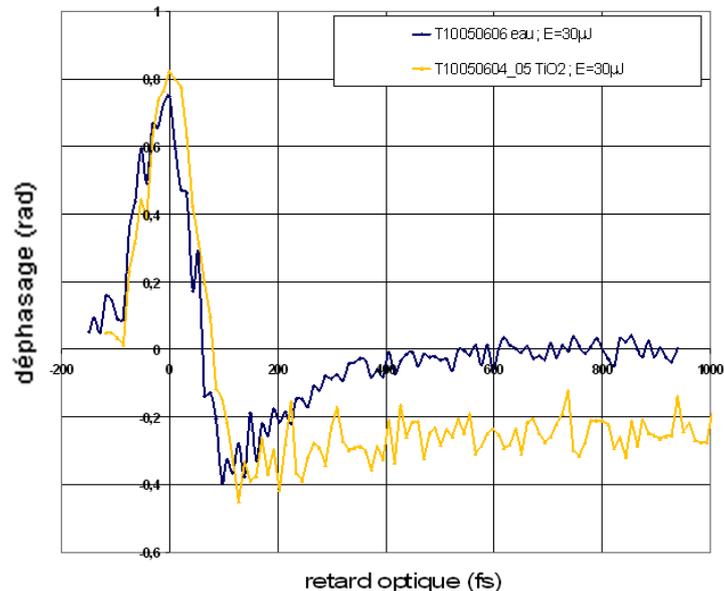
Les deux courbes, *figure A4.13* et *figure A4.14*, représentent respectivement les comparaisons de la mesure des déphasages des solutions de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> de 5nm et de 50nm par rapport aux mesures sur l'eau seule (en bleu), dans les mêmes conditions expérimentales, pour une longueur d'onde de la pompe à 800nm.

Pour les nanoparticules de 5nm :



**figure A4.13** : Comparaison des mesure de déphasages de la solution de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de 5 nm et de la mesure sur l'eau seule (en bleu), dans les mêmes conditions expérimentales, pour une longueur d'onde de la pompe à 800nm.

Pour les nanoparticules de 50nm :



**figure A4.14** : Comparaison des mesure de déphasages de la solution de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de 50 nm et de la mesure sur l'eau seule (en bleu), dans les mêmes conditions expérimentales, pour une longueur d'onde de la pompe à 800nm.

Comme on l'a précédemment vu le déphasage des nanoparticules (5 nm et 50 nm) après l'effet Kerr est négatif et varie peu en fonction du retard optique entre les deux voies. Le résultat mesuré dans l'eau pure est bien différent : dans un premier temps on voit l'apparition d'une cinétique rapide aux temps courts ( $\tau = 300$  fs) et dans un deuxième temps l'état final du déphasage est légèrement positif alors qu'il est négatif dans le  $\text{TiO}_2$ .

Cette évolution rapide vers un déphasage positif s'explique par un phénomène de solvatation des électrons excités dans l'eau. Et ne retrouvant pas la cinétique de l'eau aux temps courts sur les mesures de déphasage des nanoparticules, on peut donc en déduire qu'il n'y a pas d'influence notable de l'eau à cette longueur d'onde.

Ces expériences nous montrent que :

- Le signal observé provient bien des nanoparticules, puisqu'il diffère de celui observé dans l'eau pure.
- Son évolution est comparable à celle observé dans l'échantillon massif. Nous n'observons donc pas d'effet de taille pour une excitation à 800nm.

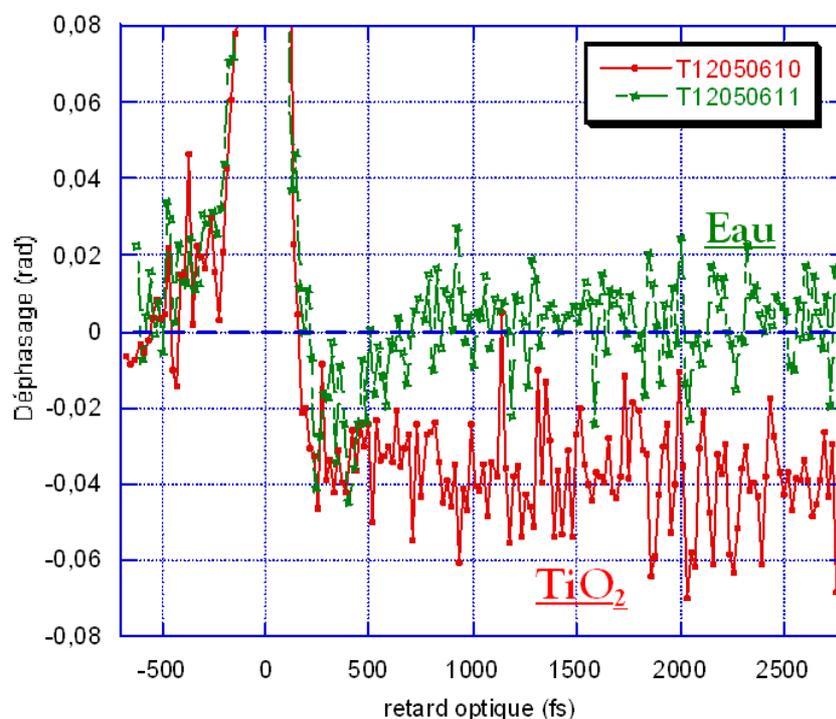
Suivant la longueur d'onde de pompe utilisée, l'énergie des photons incidents sur les échantillons est différente. Nous nous sommes alors posé la question de savoir ce qui se passe pour d'autres longueurs d'ondes d'excitation.

### 3.4. Mesures du déphasage pour $\lambda_p=400\text{nm}$

Pour déterminer l'influence de l'eau sur le déphasage on a changé la longueur d'onde de la voie pompe.

On a tout d'abord fait un essai avec une longueur d'onde de pompe de 400nm ce qui représente une énergie des photons incident de 3,1 eV du même ordre que  $E_g$ . On devrait donc exciter les électrons du haut de la bande de valence tout en bas de la bande de conduction.

Sur la *figure A4.15*, on peut voir les résultats obtenu sur le  $\text{TiO}_2$  5nm:



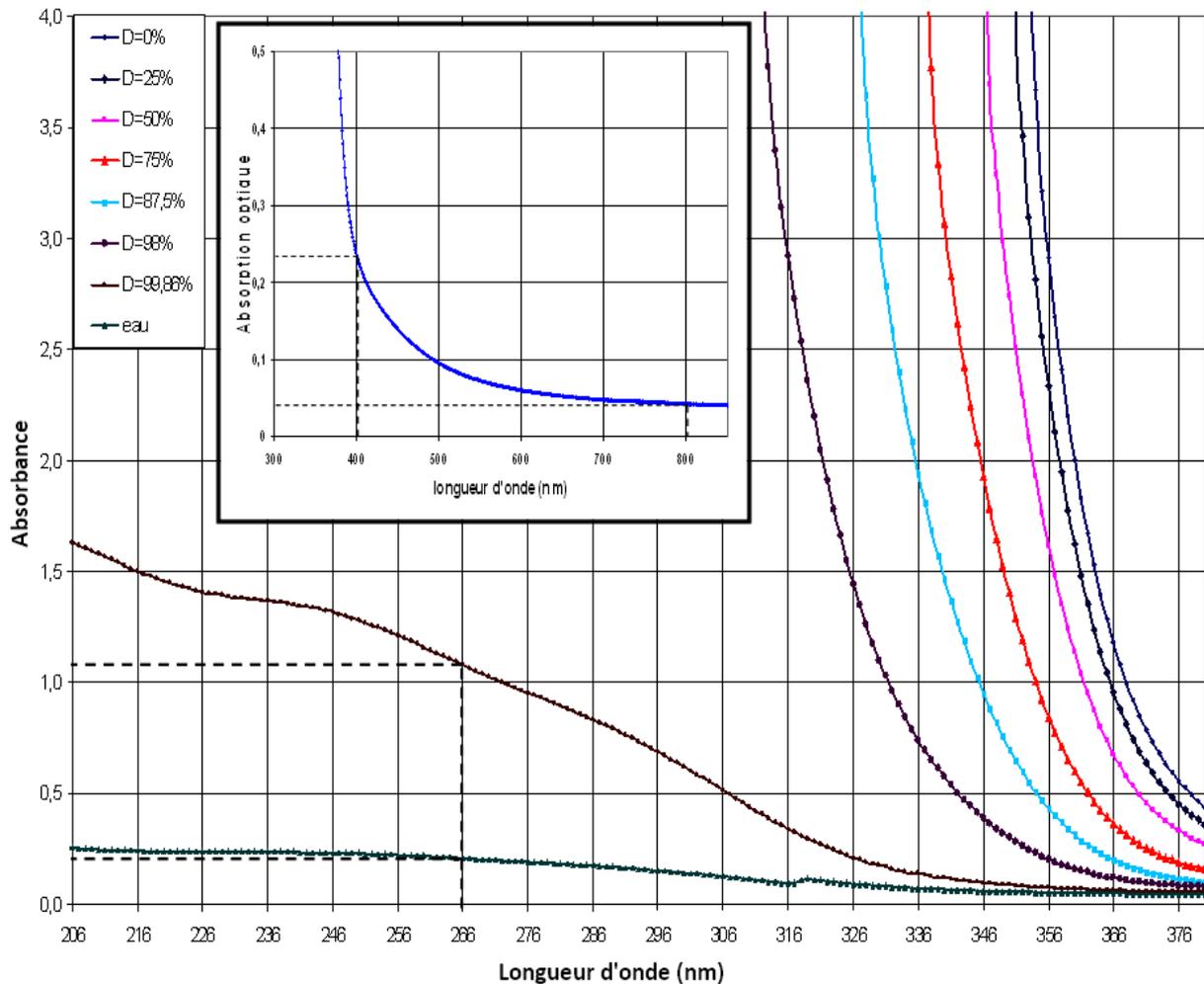
**figure A4.15 :** Comparaison du déphasage du  $\text{TiO}_2$  (5nm) avec celui de l'eau pour une longueur d'onde de pompe de 400nm ( $F=1,1 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ ).

Sachant que les deux mesures ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales : éclairage de  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ .

Les résultats obtenus sont similaires aux résultats à 800 nm : le déphasage des nanoparticules varie très lentement après l'effet Kerr alors que l'on observe une évolution rapide vers un déphasage positif dans l'eau, avec un piégeage des électrons pour des temps supérieur à 800fs.

Pour comprendre ces résultats nous avons mesuré les spectres d'absorption des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de 5nm à différentes concentrations avant de passer à l'harmonique 3 du laser (266nm). On a comparé ces mesures à l'absorption de l'eau pour des longueurs d'ondes allant de 200 à 380nm.

### 3.5. Spectres d'absorptions



**figure A4.16 :** Spectres d'absorbance des NP de TiO<sub>2</sub> pour différents niveaux de dilutions D comparés au spectre d'absorption de l'eau.

L'absorbance mesurée est l'absorbance optique définie par :  $A = -\log_{10}\left(\frac{I_T}{I_0}\right)$ .

On voit, sur la *figure A4.16*, qu'il faut donc diluer à plus de 99% notre solution initiale qui avait une concentration de 51,38 g/L afin de ne pas saturer en absorption et de pouvoir comparer l'absorption de l'eau avec celle des nanoparticules.

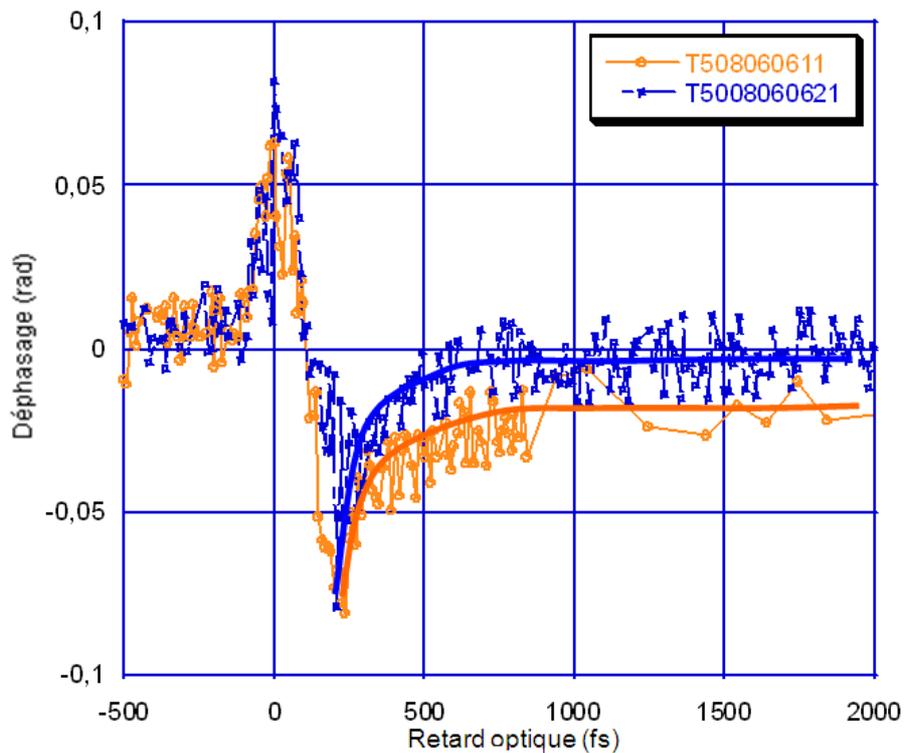
A 266nm pour une solution de concentration  $7,4 \cdot 10^{-2}$  g/L (taux de dilution de 99,86%) l'absorption de l'eau est environ 5 fois inférieure à celle des NP alors qu'à 800 nm les absorptions sont très proches. L'absorption dans les nanoparticules est extrêmement efficace à la longueur d'onde de 266nm.

On a donc changé, par la suite, la configuration du laser en ajoutant un système optique qui permet de passer à 266nm sur la voie pompe.

### 3.6. Mesures à $\lambda_p = 266$ nm

#### 3.6.1. Pour les nanoparticules de $\text{TiO}_2$

On peut voir sur la *figure A4.17*, les résultats obtenus pour les nanoparticules de 5 et de 50nm dans les mêmes conditions expérimentales avec un éclairement de  $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ , montrent que la relaxation rapide des électrons excités dans les nanoparticules est bien visible.



**figure A4.17** : Comparaison des déphasages mesurés pour des NP de 5 nm (courbe orange) et de 50nm (courbe bleue) dans les mêmes conditions expérimentales avec  $F = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ .

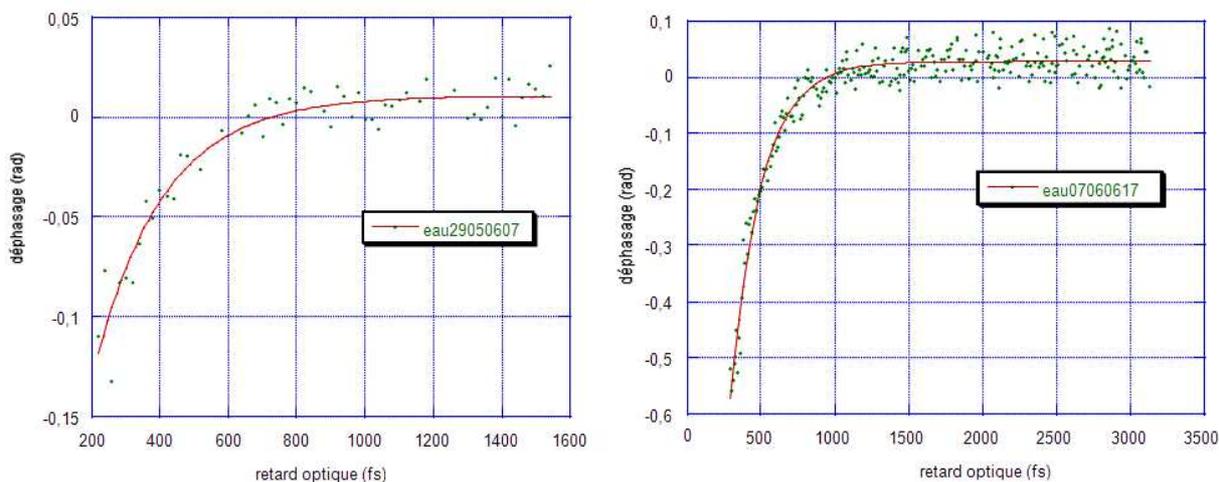
A 4,66eV les électrons sont cette fois-ci injectés au maximum à 1,56eV au dessus du bas de la bande de conduction.

A 266nm, on arrive à mesurer la relaxation rapide des nanoparticules. Les mesures étant difficiles à réaliser nos résultats ne permettent pas à ce stade de faire une analyse aussi poussée comme nous avons pu le faire pour l'échantillon de monocristal de  $\text{TiO}_2$ .

Quelle est alors l'influence de l'eau à cette longueur d'onde ?

### 3.6.2. Influence de l'eau

On peut voir sur la *figure A4.18*, les ajustements de l'eau pour deux déphasages initiaux différents à 266nm, l'injection initiale d'électrons dans la bande de conduction n'influe pas sur la cinétique des électrons. Dans les deux cas, le temps de relaxation électronique est autour de 205fs.



**figure A4.18** : Ajustements exponentielles des déphasages de l'eau pour une longueur d'onde pompe de 266 nm et une fluence plus importante à droite qu'à gauche.

Les temps de relaxation des électrons dans l'eau étant autour de 200 fs et, sachant que les premières cinétiques que nous avons pu mesurer dans les nanoparticules de 5 nm et 50 nm semblent du même ordre, on peut se demander si les nanoparticules contribuent au signal.

La principale différence provient de la valeur finale du déphasage qui est positive dans l'eau et négative quand il y a des nanoparticules, ce qui démontre que l'état final est différent dans les deux cas.

### **Conclusion Annexe 4**

L'étude du TiO<sub>2</sub> massif à 266nm a montré qu'on avait accès à des informations sur la dynamique de relaxation électronique dans le domaine de la picoseconde. Par contre à 800nm, la cinétique de relaxation est très lente (supérieure à 90ps), ce qui signifie que les électrons restent piégés dans le bas de la bande de conduction.

Par la suite, l'étude des nanoparticules à 800nm a montré qu'il n'y avait pas de différence notable entre les différentes tailles de nanoparticules de 5nm et de 50nm, ainsi qu'avec l'échantillon massif de TiO<sub>2</sub>. De plus, on a montré que l'eau n'avait pas d'influence à cette longueur d'onde sur les mesures.

Après avoir déterminé les spectres d'absorption et avoir constaté qu'à 266nm (harmonique 3 du laser) qu'il y avait une différence notable entre l'absorption de l'eau et des nanoparticules, on devrait pouvoir mesurer le déphasage provenant des nanoparticules dans l'eau avec une perturbation minimale du déphasage dû à l'eau. Les résultats ont montré qu'on avait bien une nette différence avec les résultats à 400 et 800nm puisqu'on arrive à relever à cette longueur d'onde une relaxation rapide pour des retards optiques faibles (inférieurs à 1ps). Des mesures complémentaires devront être faites pour analyser plus en détail ces cinétiques de relaxation rapide.

La méthode de l'interférométrie fréquentielle est donc bien applicable, à l'étude de la dynamique de relaxation électronique des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, à condition de se placer dans des bonnes conditions expérimentales (longueur d'onde de la pompe, alignement, éclairage...). On a constaté que les résultats les plus intéressants étaient obtenus avec une longueur d'onde de 266nm.

### **Perspectives Annexe 4**

Afin de s'affranchir des problèmes liés à l'alignement, de centrage et d'homogénéité dans les cellules contenant les solutions de nanoparticules qui rendent souvent très incertains les mesures, il serait intéressant de remplacer ces cellules par un jet qui permettrait d'avoir un flux laminaire.

Il serait aussi intéressant de changer le pH du solvant dans le cadre d'une étude sur les mécanismes de donneurs et d'accepteurs d'électron, afin de mieux comprendre les interactions des nanoparticules avec le solvant au niveau électronique et d'étudier les mécanismes électroniques qui ont lieu entre les nanoparticules et l'eau.

Cette étape est nécessaire afin de mieux définir une procédure expérimentale qui nous permettra à long terme d'étudier la dynamique électronique des molécules chromophores greffées sur les nanoparticules.

Une des applications de ce greffage de complexe photosensible à la surface de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> serait la réalisation de pile photovoltaïque.

### **BIBLIOGRAPHIE ANNEXE 4**

- « *Physique des solides* » Neil W. Ashcroft et N. David Mermin.
- « *Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite.* » de Philippe Daguzan, docteur de l'Université Paris 6 (25 mars 1996).
- « *Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense.* » de Fabien Quéré, docteur de l'université Paris 6 (9 octobre 2000).
- « *Modélisation du rayonnement thermique par une approche électromagnétique. Rôle des ondes de surface dans le transfert d'énergie aux courtes échelles et dans les forces de Casimir* » thèse de Jean-Philippe Mulet (mars 2003) chapitre 5.
- « *D'un système colloïdal aux propriétés de surface* » thèse de Pascal André (18 octobre 2001) Chapitre 5.
- « *Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques* » de M. Nicola Pinna, docteur de l'université Paris 6 (19 novembre 2001).
- « *Subpicoseconde study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals* » Article publié le 1 mars 1997 dans Physical Review par P. Martin, S. Guizard, Ph. Daguzan, et G. Petite.
- « *Electron dynamics in metallic nanoparticles* » article publié en 2000 dans Elsevier Chemical Physics, par J.-Y. Bigot, V. Halté, J.-C. Merle et A. Daunois de l'institut de Physique et de Chimie de Strasbourg.
- « *Les nanoparticules inorganiques* » par Michel Wautelet, Techniques de l'Ingénieur, octobre 2004.
- « *Nanocristaux semi-conducteurs Fluorescents* » par Frédéric CHANDEZON et Peter REISS, Techniques de l'Ingénieur, octobre 2004.
- « *Les nanotechnologies : du fondamental aux applications* » par Michel WAUTELET, Techniques de l'Ingénieur, octobre 2004.
- « *Réponses optiques spectrale et temporelle des nanoparticules métalliques* », F. Vallée, CPMOH, CNRS – Université Bordeaux I.
- « *Source laser ultra court accordable (LUCA)* » : Bilan des activités scientifiques et techniques et perspectives ; Département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules de la direction des sciences de la matière du CEA/Saclay.