



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des plasmas

Par :

Mlle MEDIENE Selma

Sur le thème

Simulation numérique de la dynamique thermique due à l'interaction laser femtosecondes - nanoparticule d'or.

Soutenu publiquement le 21 septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BEDRANE Zeyneb	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme SENOUDI Assia. R	Maitre de conférences	A Université de Tlemcen	Encadreur
Mme BENSALD Rahma	Maitre de conférences	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Parfois notre lumière s'éteint, puis elle est rallumée par un autre être humain. Chacun de nous doit de sincères remerciements à ceux qui ont ravivé leur flamme.

Albert Schweitzer

Remerciement

Au Nom de Dieu Miséricordieux, les très grands remerciements et louange à ALLAH que sans lui je n'aurai pas pu accomplir ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur, madame SENOUDI Assia Rachida, Maître de conférences A au département de Physique de l'université de Tlemcen, pour sa sympathie, sa patience, entière disponibilité, l'aide et les précieux conseils et son accompagnement durant le travail de ce mémoire.

Je n'oublie pas de remercier spécifiquement toute l'équipe de formation de master physique des plasmas et généralement tous les professeurs de la faculté des sciences.

Je remercie madame BEDRANE Zeyneb professeur au département de Physique de l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury.

Je remercie également madame BENSALAH Rahma, Maître de conférences au département de Physique de l'université de Tlemcen pour avoir bien accepté d'examiner ce travail.

Je remercie tous les fidèles amis et les collègues et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments tristes et heureux de la vie et particulièrement ma fidèle amie DJELLOULI Amina qui m'a soutenue et supportée toujours.

Ma grande gratitude va à toute ma grande famille et particulièrement mes parents pour leur sacrifice, patience et orientations, à mes sœurs Amal, Souad, Nawal, à mon frère Wail et mon cousin Nabil pour leurs conseils, encouragements et soutien.

Pour n'oublier aucune personne, mes grands remerciements vont pour tous ceux qui m'ont aidée et orientée de près ou de loin.

Table de Matières

INTRODUCTION GENERALE.....	
Chapitre I : Nanoparticules d'or, Propriétés optiques et thermiques	1
Introduction du Chapitre	2
I. L'Or à l'état massif.....	3
II. C'est quoi une nanoparticule d'or	4
III. Propriétés optiques	7
<i>III.1 Plasmon de résonance</i>	7
<i>III.2 Fonction diélectrique de l'or</i>	7
<i>III.3 Sections optiques</i>	8
<i>III.4 Approximation quasi-statique</i>	10
IV. Propriétés thermiques	12
<i>IV.1 Dynamique thermique dans une nanoparticule d'or</i>	12
<i>IV.2 Application pour le traitement du cancer</i>	14
Conclusion du chapitre	14
Chapitre II : Laser Femtosecondes et Modèle à deux température.....	15
Introduction du chapitre	16
I. Lasers impulsions, Principe de fonctionnement.....	17
<i>I.1 Définition d'un Laser</i>	17
<i>I.2 Principe de fonctionnement d'un laser</i>	17
II. Laser impulsions femtosecondes	20
<i>II.1 Définitions et propriétés</i>	20
<i>II.2 Caractéristiques d'une impulsion femtosecondes</i>	25
<i>II.3 Fonctions mathématiques pour décrire une impulsion unique femtosecondes</i>	25
III. Modèle à deux températures	28
<i>III.1 Description du modèle TTM</i>	28
<i>III.2 Paramètres thermo-physiques de l'or</i>	29
IV. Modèle à deux températures avec terme de pertes.....	30
V. Méthode de Résolution numérique	31

V.1 Principe de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4	32
V.1.1 Algorithme RK4	32
V.1.2. Description du code Fortran	33
Conclusion du chapitre	33
Chapitre III : Résultats de la modélisation et interprétations	34
Introduction du chapitre	35
I. Interaction laser femtosecondes nanoparticule d'or isolée	36
I.1 Simulation de la dynamique thermique	36
I.2 Effet de la durée de la pulse sur la dynamique thermique de la nano d'or	38
I.3 Effet de la fluence laser femtosecondes	40
I.4 Effet de la taille de la nanoparticule	42
II. Interaction laser femtosecondes/nanoparticule d'or dans l'eau.....	46
Conclusion du chapitre	48
CONCLUSION GENERALE.....	
Bibliographie	
Annexe 1	
Annexe 2	
Annexe 3	
Annexe 4	
Annexe 5	

Indexation Figures et tableaux

Figure I.1 : Or massif /page3

Figure I.2: Schématisation d'une nanoparticule sphérique/ page 5

Figure I.3 : Coupe de Lycurgue, en verre opacifié datant de l'époque romaine. Exposée au British Museum (Londres)/ page 6

Figure I.4 : Changement de couleurs en fonction de taille des NPs d'Or / page 6

Figure I.5: Différentes formes de nanoparticules synthétisées/ page 6

Figure I.6 : Représentation schématique de la résonance plasmon localisée. Oscillation du nuage électronique/page 7

Figure I.7: Nanoparticule soumise à une onde lumineuse/ page 9

Figure I.8 : Interaction particule sphérique /onde lumineuse dans le cadre de l'approximation dipolaire/page 10

Figure I.9 : Sections efficaces d'une nano-sphère d'or de différents diamètres D , dans le même milieu l'eau de permittivité $\epsilon m = 1,77$ / page 11

Figure I.10 : Sections efficaces d'absorption d'une nano-sphère d'or de diamètre $D = 40$ nm, pour différents milieux : le vide ($\epsilon m = 1,00$), l'eau ($\epsilon m = 1,77$) et la silice ($\epsilon m = 2,15$)/page12

Figure I.11 : illustration des 3 étapes de la dynamique des échanges thermiques dans une nanoparticule d'or/page 13

Figure I.12 : Illustration de la thérapie photo thermique sur une souris/page 14

Figure II.1 : Schéma de principe d'émission photonique/page 18

Figure II.2: Schéma du principe du pompage/page 18

Figure II.3: Principe d'amplification du faisceau lumineux dans la cavité laser/page 19

Figure II.4 : Oscillations stationnaires synchrones de longueurs d'onde différentes, générant par interférences des impulsions/page 20

Figure II.5.a: Train d'impulsions par superposition d'ondes synchrones/page 22

Figure II.5.b: Peigne d'impulsions/page 22

Figure II.6 : Impulsion femtosecondes/page 23

Figure II.7 : Spectre fréquentiel d'une impulsion/page 24

Figure II.8: Faisceau focalisé par une lentille/page 24

Figure II.9 : Profil temporel gaussien et lorentzien d'une impulsion femtosecondes unique/page 27

Figure II.10 : Impulsion femtosecondes gaussienne, avec une durée $\tau_p = 250$ fs. /page 27

Figure III.1: Evolution des températures électronique T_e et lattice T_L en fonction du temps $D = 40$ nm, $\tau_p = 250$ fs, $F_p = 5$ J/m²/page 37

Figure III.2: Dynamique thermique (agrandissement de la **Figure III.1**)/page 37

Figure III.3: Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différentes valeurs de la durée de la pulse laser femtosecondes $\tau_p, D = 40nm, F_p = 5J/m^2$ /p38

Figure III.4 : Evolution temporelle de T_e **(a)** et T_L **(b)** pour différentes valeurs de τ_p /p39

Figure III.5: Variation de la température de thermalisation en fonction de τ_p /p39

Figure III.6.a: Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différentes valeurs de la fluence laser $F_p, D = 40nm, \tau_p = 250fs$ /p40

Figure III.6.b: Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différentes valeurs de la fluence laser F_p . (Agrandissement de la **figure III.6 .a**)/p41

Figure III.7 : Variation de la température de thermalisation en fonction de F_p /p41

Figure III.8 : Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différents diamètres de la nanoparticule d'Or, $D=5, 10, 20$ nm **(a)**, $D=40, 50, 60$ nm **(b)**. $\tau_p = 250fs, F_p = 5J/m^2$ /p43

Figure III.9 : Dynamique thermique (Zoom sur les figures III.8), effet de taille/p43

Figure III.10: Variation des températures maximales d'électrons et de lattice en fonction de la taille de la nanoparticule d'or pour $F_p = 5J/m^2$ /p44

Figure III.10: Variation des températures maximales d'électrons et de lattice en fonction de la taille de la nanoparticule d'or pour $F_p = 20J/m^2$ /p45

Figure III.12: Variation des températures maximales d'électrons et de lattice en fonction de la taille de la nanoparticule d'or pour $F_p = 30J/m^2$ /p45

Figure III.13: Evolution des températures électronique T_e et lattice T_L pour une nanoparticule d'or non isolée **(a)**. **(b)** agrandissement/p47

Tableau I.1 : Propriétés électroniques de l'or d'après/p3

Tableau I.2 : Rapport N_{surf}/N_{vol} d'une nanoparticule d'or sphérique de rayon R /p5

Tableau I.3 : paramètres pour la fonction diélectrique d'une Np d'or/p8

Tableau II.1: Fonctions mathématiques pour décrire le profil temporel d'une seule impulsion femtosecondes d'après /p26

Tableau II.2 : Expressions des grandeurs dans le modèle à deux températures/p29

Tableau II.3 : propriétés thermo-physiques de l'or d'après/p29

Tableau III.1: Data Simulation/p36

Tableau III.2 : Sections d'absorption A_{abs} correspondantes à chaque diamètre D /p42

INTRODUCTION GENERALE

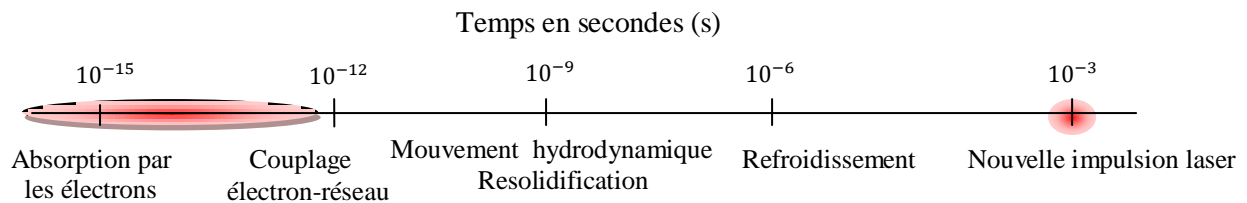
INTRODUCTION GENERALE

Le laser inventé en 1960, est devenu un instrument indispensable dans différents domaines tels que l'industrie, la médecine et la physique. Ils ont changé notre perception de la façon qu'interagit la lumière avec l'infiniment petit. Les lasers sont des oscillateurs générant un faisceau de lumière très énergétique de longueurs d'ondes allant de l'infrarouge à l'ultraviolet et même les rayons X. Il existe des lasers continus et à impulsions ultracourtes nanosecondes, picosecondes, femtosecondes et même l'attosecondes.

Grace aux puissances générées par les lasers femtosecondes, la structure de la matière peut être modifiée, endommagée, structurée ou bien ablatée. Cependant il peut y avoir simplement une absorption d'énergie photonique.

L'interaction d'un faisceau laser à impulsions ultra brèves avec des nanomatériaux a connu un grand essor ces dernières décennies, Beaucoup de travaux de recherche ont montré qu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques, chimiques et électroniques des nanoparticules sont intensifiées par rapport à ceux du matériau massif de même composition chimique. Dans le cas des nanoparticules métalliques notamment l'Or, la principale caractéristique dans le spectre optique est la présence d'une résonance intense dans le domaine du proche UV-visible, appelée Résonance Plasmon de Surface (RPS). Elle correspond classiquement à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique.

Le métal est considéré comme composé de sous-systèmes distincts (électrons, phonons) en interaction. L'énergie des photons lumineux émis par un laser d'impulsions ultra brèves est absorbée par les électrons libres du métal, ensuite transférée au réseau à travers d'ondes phononiques. Les températures électroniques et du réseau s'équilibrent en quelques dizaines de picosecondes. Les temps de relaxation sont inférieurs au temps caractéristique d'interaction électron-ion. Dans la littérature, il existe quelques modèles pour décrire le processus du transport d'énergie au cours de l'échauffement par laser impulsionnel ultra bref. Pour comprendre la dynamique d'échauffement et de refroidissement d'une nanoparticule d'or sphérique, nous proposons d'utiliser le modèle à deux températures (TTM, Two Temperatures Model) qui est constitué de deux équations de diffusion, différentielles couplées et décrivant un état de non-équilibre entre les électrons et le réseau. Les inconnues dans le TTM sont la température du gaz d'électrons et la température du réseau (lattice).



Ce processus physique est exploité dans la thermothérapie en nano médecine où les nanoparticules d'or sont considérées comme agents de thermodestruction locale des cellules cancéreuses. La mort cellulaire peut être provoquée par une élévation de température du milieu biologique.

Ce mémoire se compose de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré aux propriétés optiques et thermiques des nanoparticules d'or. Ces deux propriétés sont fortement liées, au cours d'une interaction onde lumineuse / nanoparticule, il y a un taux d'énergie qui est fortement absorbé dans le spectre visible. Cette énergie est la source de la dynamique des échanges thermiques dans la NP, pour cela nous avons calculé les sections optiques d'absorption à partir d'un code que nous avons écrit en langage scientifique Python3.4.

Le second chapitre est divisé en trois sections. La première est consacrée aux généralités sur les lasers impulsionnels où nous donnons les caractéristiques des lasers en régime femtosecondes, telles que la largeur à mi-hauteur temporelle de l'impulsion et la fluence. Ensuite nous exposerons les différentes fonctions mathématiques qui pourraient représenter une impulsion femtosecondes unique, nous retenons le profil gaussien. Dans la seconde section, nous posons le modèle à deux températures avec tous les paramètres thermo-physiques. En dernière partie, on donne le principe et les différentes étapes de la résolution numérique du problème différentiel couplé, à partir de l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4. Nous avons implémenté notre code de programmation dans le langage scientifique Fortran 90.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous donnons les résultats de notre simulation numérique sous forme de graphes. Pour mieux illustrer le processus, nous avons considéré une impulsion et non un train d'impulsions. Nous supposons en premier lieu, le système étudié isolé et nous étudions l'effet de quelques paramètres sur la dynamique des échanges thermiques. Ensuite, nous supposons que le système étudié n'est plus isolé et donc nous introduisons dans le TTM un terme qui tient compte des pertes de chaleur vers l'extérieur.

Un complément de travail est reporté en 5 annexes.

Chapitre I

Nanoparticules d'or, Propriétés Optiques et Thermiques

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons citer en premier temps, des notions générales sur l'or massif, ensuite nous donnons quelques définitions et propriétés de l'or à l'échelle nanométrique.

Bien que leur taille soit très petite, les nanoparticules d'or possèdent des propriétés thermiques et optiques remarquables.

Parce qu'il existe un lien étroit entre ces deux propriétés, il serait donc approprié de commencer à expliquer le principe d'interaction onde lumineuse et nanoparticule d'or. Les caractéristiques optiques telles que les sections efficaces d'absorption et de diffusion, seront établies.

En seconde étape nous expliquerons la dynamique des échanges thermiques au sein d'une nanoparticule d'or.

Nous finirons le chapitre par citer une des applications des nanoparticules d'or dans le traitement des tumeurs.

I. L'Or à l'état massif

L'or est un métal noble, diamagnétique de couleur jaune, désigné par le symbole chimique « **Au** » qui vient du mot latin Aurum. Sa structure cristalline est de type cubique à face centrée [1, 2]. Un atome d'or possède 79 électrons : ^{79}Au .

On donne dans le **Tableau I.1** quelques propriétés électroniques de l'or.

L'or massif possède différentes propriétés, entre autres:

- chimiquement stable,
- bon agent catalyseur,
- très réfléchissant,
- résiste à l'oxydation, ne se détériore pas,
- son point de fusion se situe à une température de 1337.45K.¹
- son point d'ébullition se situe à une température de 3130.15K.



Figure I.1 : Or massif

Tableau I.1 : Propriétés électroniques de l'or d'après [2]

Grandeurs	Valeurs
Structure électronique $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$	
Densité des électrons de conduction $n_e (\times 10^{28} \text{m}^{-3})$	5.90
Rapport masse effective sur la masse de l'électron m_{eff}/m_e	0.99
Energie de Fermi $E_f (eV)$	5.53
vitesse de Fermi $v_f (\times 10^{15} \text{nm s}^{-1})$	1.40
libre parcours moyen $\tilde{l} (nm)$	14.

¹ Une nanoparticule d'or de taille 2.5 nm possède un point de fusion de 573.15K [3].

II. C'est quoi une nanoparticule d'Or

Une nanoparticule (NP) est un ensemble constitué de quelques dizaines à plusieurs millions d'atomes, sa dimension se situant entre 1 et 100 nm².

Beaucoup de travaux de recherche dont on cite [4-15] ont montré qu'à cette échelle, les propriétés physiques, chimiques et électroniques sont intensifiées par rapport à ceux du matériau massif de même composition chimique.

La très faible dimension est l'origine de propriétés électroniques et optiques particulières, non observables dans les matériaux massifs.

Il existe une variété de nanoparticules : métalliques, magnétiques etc., cependant les nanoparticules d'or sont probablement les plus intéressantes et les plus remarquables entre les nanoparticules de métaux nobles et ceci dû essentiellement à leurs :

- propriétés optiques et thermiques très remarquables.
- non-toxicité, agent catalyseur,
- biocompatibilité, ce qui permet leur utilisation dans le domaine biologique et médical,
- grandes capacités de fonctionnalisation en surface par greffage des molécules soufrées,
- exaltation du champ électromagnétique incident dans des régions de dimensions nanométriques,
- rapport surface/volume élevé, ce qui signifie que la surface peut être très active.

Si on suppose que la nanoparticule soit de forme sphérique et de rayon R (**Figure I.2**), on peut facilement estimer le rapport du nombre d'atomes sur la surface N_{surf} sur le nombre d'atomes contenu dans le volume N_{vol} [1] :

$$N_{vol} = \frac{4\pi R^3}{3} \rho_{Au} \frac{N_A}{M_{Au}} \quad \text{et} \quad N_{surf} = 4\pi R^2 (2r_s) \rho_{Au} \frac{N_A}{M_{Au}} \quad (1.1)$$

où r_s est le rayon de Wigner-Seitz, correspond au rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume occupé par un atome dans le solide. Il vaut $r_s = 0.16nm$ dans le cas de l'or (ou

² Un nanomètre vaut 10⁻⁹ m, valeur nettement inférieure aux longueurs d'onde optiques.

l'argent), la masse volumique vaut $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g/l}$, la masse molaire $M_{Au} = 196,96 \text{ g/mol}$, le nombre d'Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

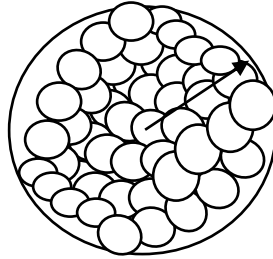


Figure I.2: Schématisation d'une nanoparticule sphérique.

Le rapport N_{surf}/N_{vol} d'une nanoparticule sphérique d'or est trouvé :

$$\frac{N_{surf}}{N_{vol}} = \frac{6 r_{ws}}{R} \quad (I.2)$$

Cette relation montre : plus la taille de la NP diminue plus le rapport augmente. Nous avons calculé quelques rapports qui sont donnés dans le **Tableau I.2**.

Tableau I.2 : Rapport N_{surf}/N_{vol} d'une nanoparticule d'or sphérique de rayon R.

$R(nm)$	N_{vol}	N_{surf}	N_{surf}/N_{vol}
0.4	16	38	2.40
0.8	127	152	1.20
2.0	1977	949	0.48
10.0	247170	23728	0.10
15.0	834200	53388	0.06

Il est intéressant de signaler le fait que les nanoparticules notamment d'or ont toujours étaient présentes dans la vie des hommes, même dans un temps assez lointain. Un exemple assez célèbre est celui de la coupe de Lycurgue [4] qui contient des nanoparticules d'or et d'argent et change de couleur selon l'éclairage de la lumière (Figure I.3).

En 1818, Jeremias B. Richters [8] supposa que la taille des particules d'or en suspension influe sur la couleur des solutions colloïdales (Figure I.4). Grace aux centaines de travaux de synthèses chimiques, différentes formes de nanoparticules ont pu être réalisées (Figure I.5).



Figure I.3 : Coupe de Lycurgue, en verre opacifié datant de l'époque romaine. Exposée au British Museum (Londres) [16].



Figure I.4 : Changement de couleurs en fonction de taille des NPs d'Or [10].

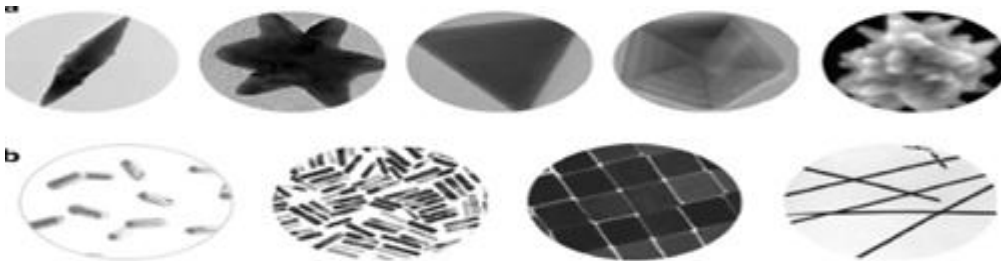


Figure I.5: Différentes formes de nanoparticules synthétisées [10].

La première synthèse contrôlée de colloïdes d'or a été réalisée en 1857 par Faraday. Il existe plusieurs manières d'obtenir des nanoparticules d'or, mais la réduction chimique qui se produit dans un milieu liquide, reste la plus utilisée.

Le protocole de synthèse est basé sur la réduction du Sel d'or (tétra-chloro-aurate d'hydrogène HAuCl_4) par du phosphore solubilisé dans du disulfure de carbone [5, 6, 12].

sel d'or + solvant + réducteur + agent stabilisant

III. Propriétés optiques

III.1 Plasmon de résonance

Le confinement spatial des nanoparticules métalliques dans une solution ou dans une matrice diélectrique, leur confère des propriétés optiques remarquables.

La lumière incidente conduit à la polarisation du métal et provoque une oscillation collective des électrons de conduction (**Figure I.6**), c'est le plasmon de résonance localisé.

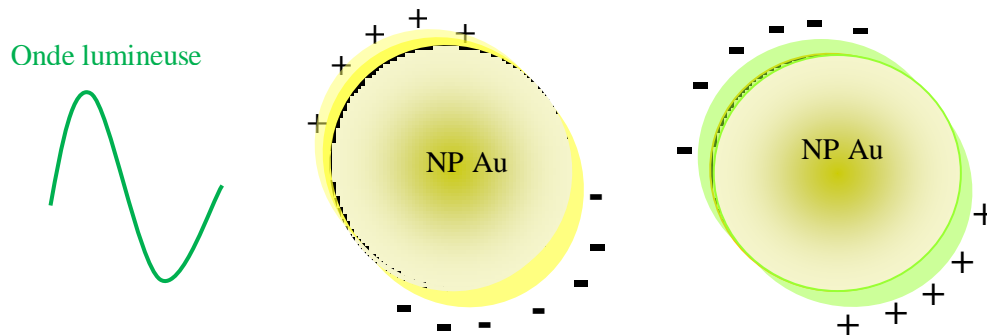


Figure I.6 : Représentation schématique de la résonance plasmon localisée.

Oscillation du nuage électronique.

Comme pour un oscillateur harmonique, l'oscillation des charges dans la particule est résonante pour une certaine fréquence d'excitation ω_p appelée fréquence plasma du nano métal [1, 14], son expression est:

$$\omega_p^2 = n_e e^2 / \varepsilon_0 m_{eff} \quad (1.3)$$

ε_0 permittivité du vide, e charge élémentaire.

Le confinement diélectrique s'interprète de manière simple dans le cadre du modèle des électrons libres où la NP est considérée comme un *nano plasma*.

III.2 Fonction diélectrique de l'or

L'interaction métal/ onde lumineuse est souvent modélisée à partir de la grandeur physique qui est la permittivité diélectrique. La permittivité de la Np d'or est une grandeur complexe notée ε_{nano} , elle dépend de la fréquence ω du champ incident.

A l'échelle nanométrique, la constante diélectrique tient compte de :

- la contribution des électrons libres de conduction de la bande s-p.
- la contribution des électrons liés de la bande d.

Le modèle de Drude des électrons libres [1, 14] permet de déterminer la fonction diélectrique de la nanoparticule donnée comme suit:

$$\varepsilon_{nano}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.4)$$

Les expressions des parties réelle et imaginaire de ε_{nano} s'écrivent comme :

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \quad (1.6)$$

$\gamma = \tau^{-1} = v_f/\tilde{\ell}$ représente le taux de collision des électrons dans la nanoparticule, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ SI est la constante de Planck.

Dans le **Tableau I.3**, on donne les valeurs des paramètres se trouvant dans les équations (1.5) et (1.6).

Tableau I.3 : paramètres pour la fonction diélectrique d'une Np d'or.

Paramètres	Valeurs
Fréquence du plasma $\hbar\omega_p^2$ (eV)	9.03
Taux de collision $\hbar\gamma$ (meV)	70.00
Constante ε_{DC}	9.80

III.3 Sections optiques

En plus du plasmon de résonance, suite à l'interaction onde lumineuse de longueur d'onde λ et nanoparticule d'or (**Figure I.7**), se produit :

- ✓ une absorption d'une partie des photons incidents et donc une coloration des suspensions de nanoparticules.
- ✓ une diffusion d'une seconde partie de la puissance du champ incident.

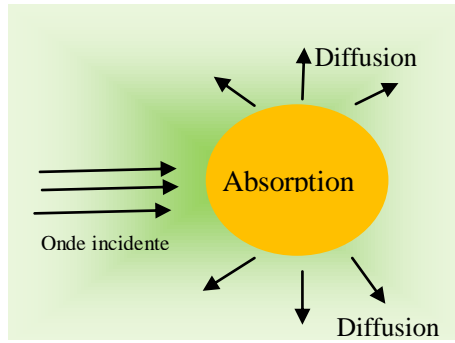


Figure I.7: Nanoparticule soumise à une onde lumineuse.

La réponse optique se résume en une grandeur appelée section efficace d'extinction A_{ext} qui est définie comme suit:

$$A_{ext} = \frac{P_{abs} + P_{dif}}{I_0} \quad (1.7)$$

telles que P_{abs} et P_{dif} sont respectivement les puissances absorbée et diffusée, I_0 flux de la source lumineuse incidente.

On peut dire que la section efficace d'extinction (*eq. (1.7)*) représente la partie manquante du faisceau lumineux incident après interaction (c'est la surface fictive totalement opaque).

Les sections efficaces d'absorption, diffusion et extinction sont respectivement définies comme suit:

$$A_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0}, \quad A_{dif} = \frac{P_{dif}}{I_0} \quad \Rightarrow \quad A_{ext} = A_{abs} + A_{dif} \quad (1.8)$$

Dans le cas où, la source d'énergie varie en fonction du temps, comme cela est le cas d'un laser à impulsions ultracourtes, alors la puissance absorbée s'écrit comme suit:

$$P_{abs} = A_{abs} I(t) \quad (1.9)$$

$I(t)$ représente le flux d'énergie incident.

Si la taille de la particule est négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente $D \leq \lambda/10$, l'amplitude et la phase du champ électromagnétique incident peuvent être considérées comme uniformes sur le volume de la nanoparticule, c'est la diffusion par de petites particules [17], Il est simple de considérer dans ce cas l'approximation dipolaire ou quasi-statique (modèle électrostatique de la polarisation d'une sphère dans un champ uniforme).

III.4 Approximation quasi-statique

On considère une nanoparticule Au unique de volume V_p placée dans un milieu de permittivité ϵ_m , le champ incident induit la formation d'un dipôle dans la nano inclusion (**Figure I.8**). Une force de rappel s'oppose alors aux déplacements des électrons par rapport au centre de la particule (confinement spatial).

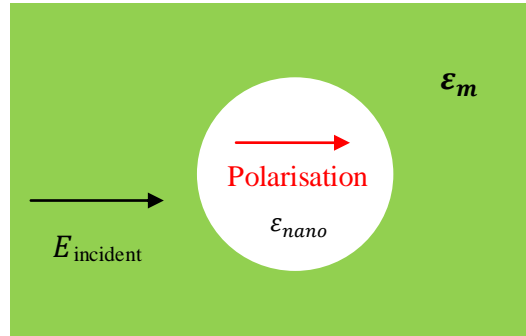


Figure I.8 : Interaction particule sphérique /onde lumineuse dans le cadre de l'approximation dipolaire.

Le calcul de la polarisation [1, 14, 18], induite permet d'établir les expressions des différentes sections optiques qui sont données comme suit :

$$A_{ext} = 9V_p \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (1.10)$$

$$A_{dif} = \frac{(3V_p)^2}{6\pi} \epsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (1.11)$$

$$A_{abs} = A_{ext} - A_{dif} \quad (1.12)$$

avec c est la vitesse de la lumière.

Pour des nanoparticules de taille $< 80\text{nm}$, la diffusion est faible par rapport à l'absorption alors il est possible de poser que : $A_{abs} \approx A_{ext}$.

Afin d'illustrer ces formules et mettre en évidence la résonance d'une Np_Au sphérique, nous avons implémenté les relations (1.10, 1.11, 1.12) en langage Python v3.4 (voir Annexe 1) et nous avons tracé par la suite les différentes sections optiques en fonction de la longueur d'onde (**Figures I.9, I.10**).

L'or, comme tous les autres métaux nobles présente une forte absorption dans le domaine du visible. La longueur d'onde de résonance se situe au voisinage de 500nm pour des nanoparticules d'or sphériques.

Ces courbes montrent clairement que plus la taille de la particule diminue plus la diffusion diminue et l'absorption augmente, de plus le milieu dans lequel se trouve la Np a pour effet de décaler la position du pic de résonance.

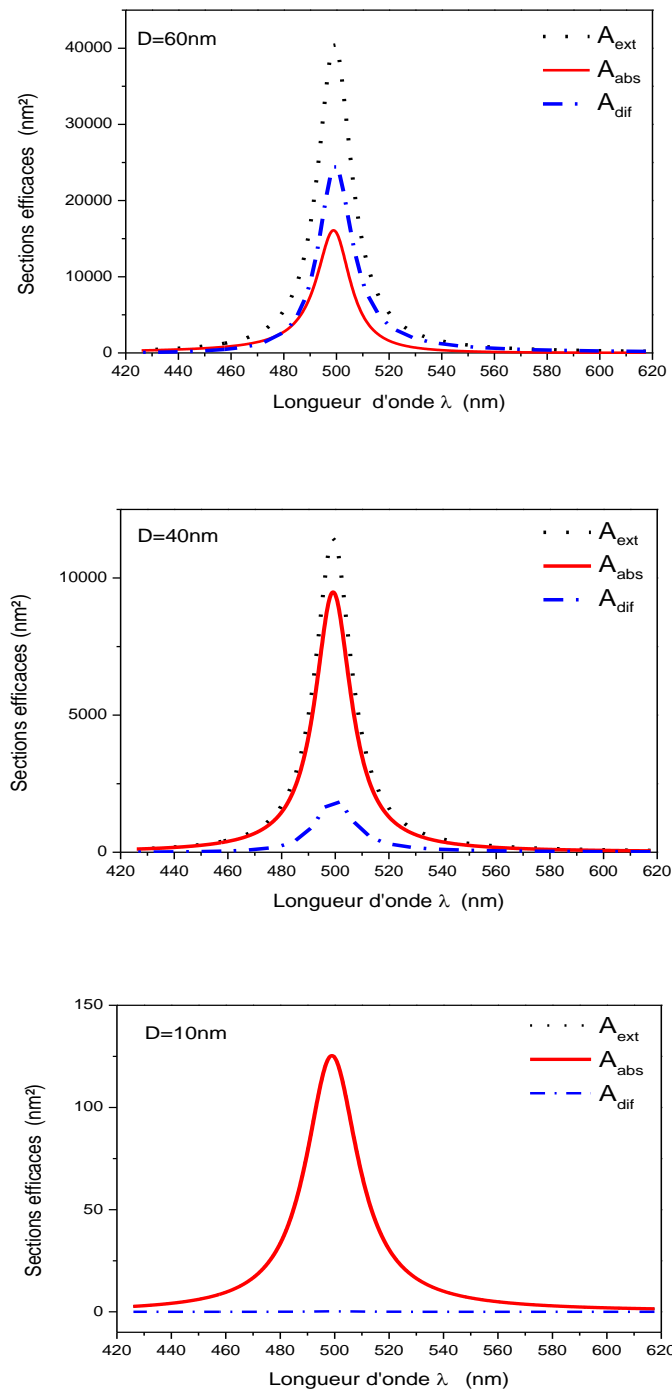


Figure I.9 : Sections efficaces d'une nano-sphère d'or de différents diamètres D dans le même milieu qui est l'eau de permittivité $\epsilon m = 1,77$.

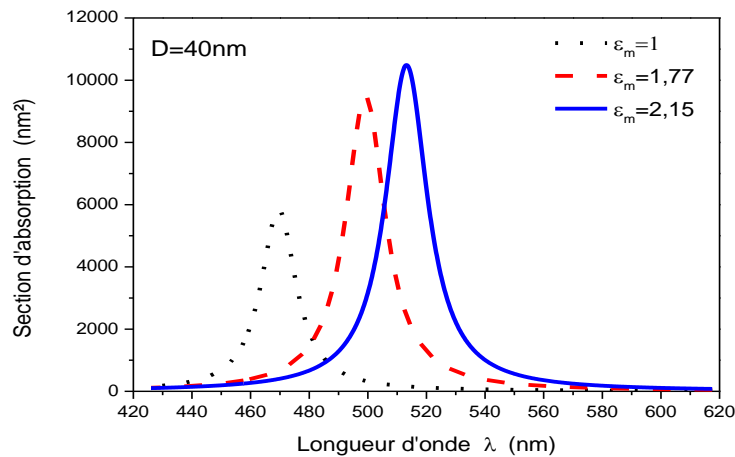


Figure I.10 : Sections efficaces d'absorption d'une nano-sphère d'or de diamètre $D = 40$ nm, pour différents milieux : le vide ($\epsilon_m = 1,00$), l'eau ($\epsilon_m = 1,77$) et la silice ($\epsilon_m = 2,15$).

IV. Propriétés Thermiques

Au cours de l'interaction onde lumineuse (source continue ou à impulsions) et la NP, on a montré que le taux d'énergie absorbée est grand par rapport à celui de l'énergie diffusée, notamment à cette échelle où les dimensions de la NP sont nettement inférieure à la longueur d'onde. Une partie de l'énergie absorbée se transforme en énergie thermique par effet Joule [19]. L'échelle du temps à ce niveau est d'une grande importance.

IV.1 Dynamique thermique dans une nanoparticule d'or

Le comportement thermique [19] d'une nanoparticule métallique passe par trois étapes :

- une élévation rapide de la température électronique causée par un état d'hors-équilibre.
- suivie de deux décroissances en température :

La première résume les échanges d'énergie entre les électrons et leur réseau cristallin. La seconde plus lente traduit le refroidissement de cette nanoparticule dans le milieu environnant.

Dans ce qui suit nous allons décrire les différentes phases du processus:

- ▲ l'énergie absorbée sous forme de photons excite en premier lieu les électrons libres, provoquant ainsi un état d'hors équilibre (voir illustration **Figure I.11**). L'interaction électron-électron produit une élévation de la **Température électronique T_e** . Ce processus ultra-rapide de centaines de femto secondes³ aboutit à une distribution électronique de type Fermi-Dirac, c'est la phase de thermalisation.
- ▲ Suite à la thermalisation électronique, se produit la relaxation qui se résume dans le dégagement de l'énergie du gaz d'électrons, soit sous forme de luminescence, de rayonnement ou d'interaction électron-phonon du cristal. Les électrons retrouvent leur état d'équilibre en transférant leur énergie au réseau cristallin produisant un accroissement dans la **Température du réseau T_L** (le symbole L pour lattice). Ce processus qui dure quelques picosecondes⁴ se fait à travers des interactions de type électron-phonon. L'équilibre électrons-réseau est atteint lorsque $T_e = T_L$.
- ▲ La dernière phase se produit lorsque le réseau cristallin se relaxe lui-même : Pour établir l'équilibre thermique, la nanoparticule dégage de l'énergie vers l'extérieur, ce qui provoque le refroidissement de la nanoparticule et l'échauffement du milieu au voisinage.

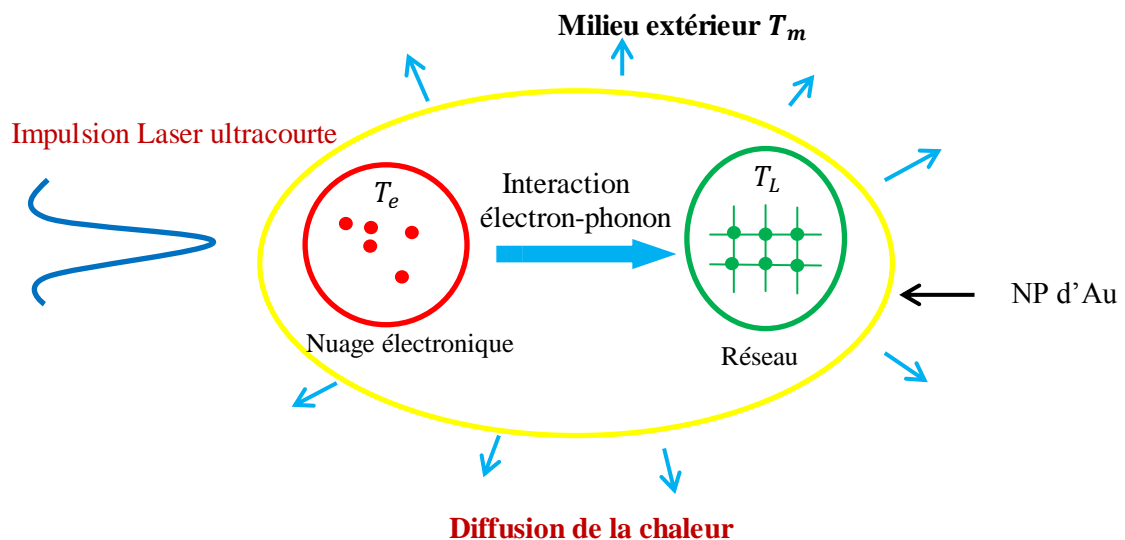


Figure I.11 : Illustration des 3 étapes de la dynamique des échanges thermiques dans une nanoparticule d'or.

³ Une femtoseconde vaut 10^{-15} secondes.

⁴ Une picoseconde vaut 10^{-12} secondes.

IV.2 Application pour le traitement du cancer

Le cancer est la cause d'une grande mortalité dans le monde [20]. Le traitement exige souvent beaucoup de techniques thérapeutiques, entre autres une intervention chirurgicale suivie de près d'une radiothérapie et chimiothérapie. Cependant ces techniques endommagent souvent aussi bien les cellules saines que malignes; D'où l'intérêt de l'hyperthermie, qui est une nouvelle technique thérapeutique pour le traitement du cancer à l'aide des Nps d'or.

Les nanoparticules d'or se comportant donc comme des sources de chaleur localisées et contrôlables optiquement, beaucoup de recherches que soit expérimentales ou théoriques ont été faites dans le cadre de leur exploitation dans le traitement des tumeurs [21].

Le principe consiste à injecter des Nps Au par voie intraveineuse du malade (voir illustration **Figure I.12**). En irradiant par laser la zone tumorale ciblée, ces nano sources diffusent une chaleur suffisante pour détruire les cellules malignes et les vaisseaux sanguins qui les alimentent.

Afin de mieux contrôler le profil de la température délivrée, les travaux de recherche récents se consacrent à l'étude de la dynamique thermique grâce à l'émergence des lasers à impulsions ultracourtes.

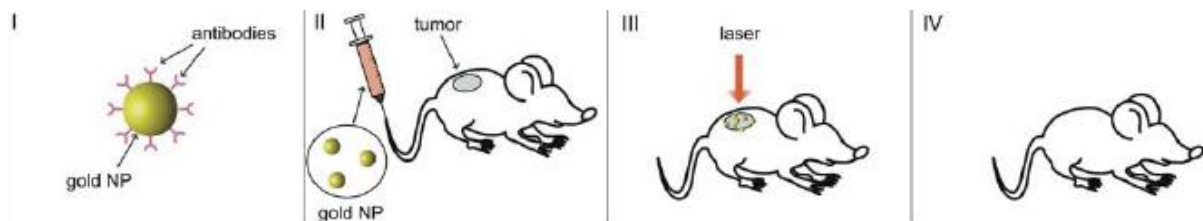


Figure I.12 : Illustration de la thérapie photo thermique sur une souris [20].

Conclusion du chapitre

Nous avons vu brièvement dans ce chapitre que malgré leur taille, les nanoparticules d'or présentent des propriétés optiques remarquables, essentiellement un taux d'absorption élevé, converti ensuite grâce à une dynamique thermique ultracourte en un accroissement de température au sein de la nanoparticule.

Chapitre II

Laser Femtosecondes et Modèle à deux températures

Introduction du chapitre

Il est essentiel de bien comprendre la source de l'excitation qui est le laser femtosecondes ainsi que le modèle mathématique qui permet de décrire la dynamique thermique dans une nanoparticule d'or, autrement l'évolution dans le temps des températures du gaz d'électrons et du réseau métallique.

En première étape, nous donnons les notions générales sur les lasers, ensuite nous expliquons comment se produit le train d'impulsions ultracourtes et nous établissons les caractéristiques principales d'un laser femtosecondes.

En seconde étape nous posons le modèle à deux températures avec tous ses paramètres thermo-physiques.

Nous finirons le chapitre par décrire le principe de la résolution à partir de l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4. C'est une méthode numérique classique, rigoureuse et précise. Cette partie nécessite l'écriture d'un code en langage scientifique Fortran 90.

I. Lasers impulsionnels, Principe de fonctionnement

I.1 Définition d'un Laser

Le mot LASER est l'acronyme anglais de:

Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation;

En français, Amplification de la Lumière par une Emission Stimulée du Rayonnement [22].

Le premier Laser inventé fut en 1960, la première émission photonique dans le domaine de l'infrarouge a été réalisée grâce à un cristal de type rubis. Dès l'invention du laser, son évolution n'a pas cessé jusqu'à l'obtention des impulsions ultra-brèves (ou ultracourtes) en 1980 et qui ont été amplifiés en puissance en 1985 et commercialisés dès 1990 [22, 23].

I.2 Principe de fonctionnement d'un laser

Le Laser peut être considéré comme un oscillateur qui produit un rayonnement électromagnétique cohérent sur un spectre de fréquences pouvant aller de l'infrarouge à l'ultraviolet et voir même jusqu'au rayons-X. Le laser émet un faisceau lumineux *directif et intense*.

L'ensemble des composantes d'un laser est en général constitué de :

a) un milieu que l'on désigne par *actif* qui se compose d'atomes, molécules ou ions *excités* placés dans une cavité. Ce milieu peut être soit un solide, un liquide, un gaz ou un plasma [24-27].

Lorsqu'un atome excité retourne à l'état fondamental, *il émet un photon lumineux*. Ce dernier interagit à son tour avec un autre atome excité, conduisant à l'émission d'un autre photon de même énergie et de même direction (**Figure II.1**).

Ce type d'émission ne peut avoir lieu que si un grand nombre d'atomes se trouvent dans un état excité [28], on parle alors d'inversion de population¹.

¹ On parle d'inversion de population, si la population du premier niveau d'énergie E2 est supérieure à celle du niveau fondamental E1.

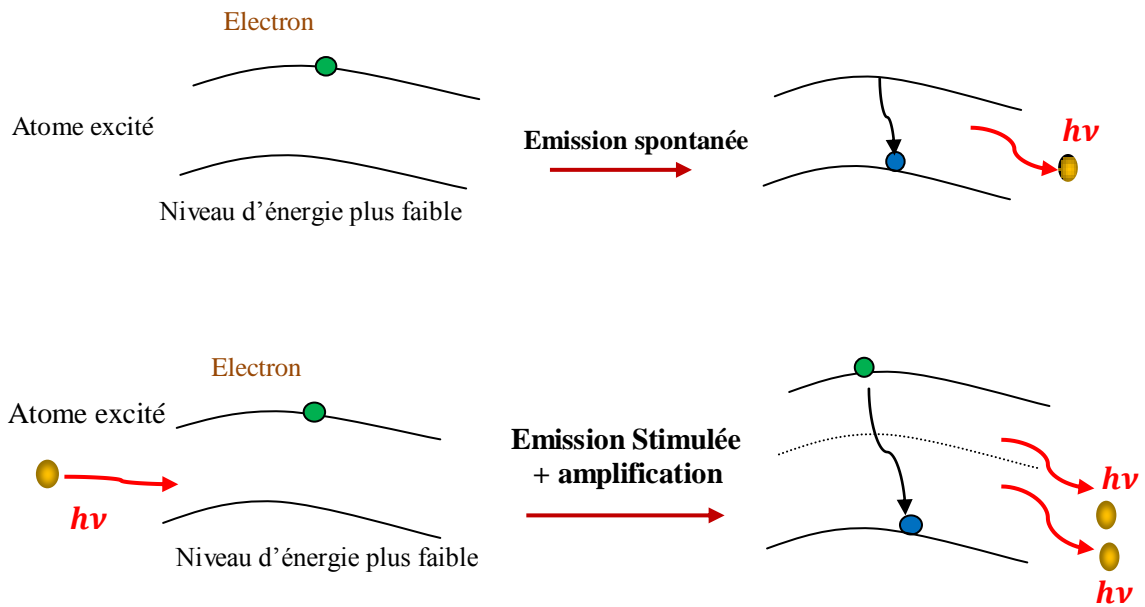


Figure II.1 : Schéma de principe d'émissions photoniques.

b) un mécanisme de pompage (**Figure II.2**) qui apporte une énergie extérieure nécessaire aux atomes du milieu actif afin de les mettre dans *des états excités* (dans des niveaux d'énergie supérieurs) [30]. Il se trouve souvent sous forme de sources extérieures de nature optique (un autre laser), électronique (des diodes laser), ou chimique [23]. Les particules excitable peuvent être des électrons, des trous, des molécules ou des ions, tout dépend de la nature du milieu actif.

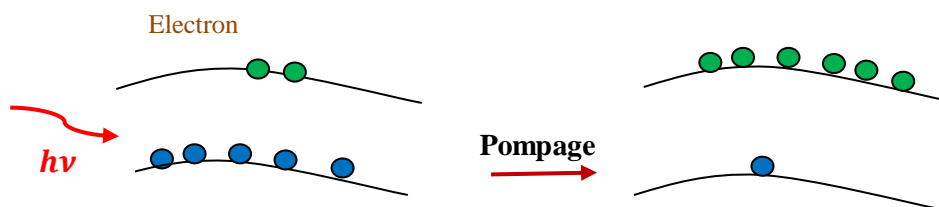


Figure II.2: Schéma du principe du pompage.

c) un amplificateur : le milieu actif est placé entre des éléments réfléchissants tels que des miroirs (l'un totalement réfléchissant et l'autre partiellement réfléchissant) (**Figure II.3**).

Grâce au phénomène de diffraction, les miroirs font subir aux photons lumineux des allers-retours successifs, provoquant l'inversion de population et amplifiant ainsi l'énergie produite [25, 26]. Le miroir partiellement transparent permet au faisceau laser de passer.

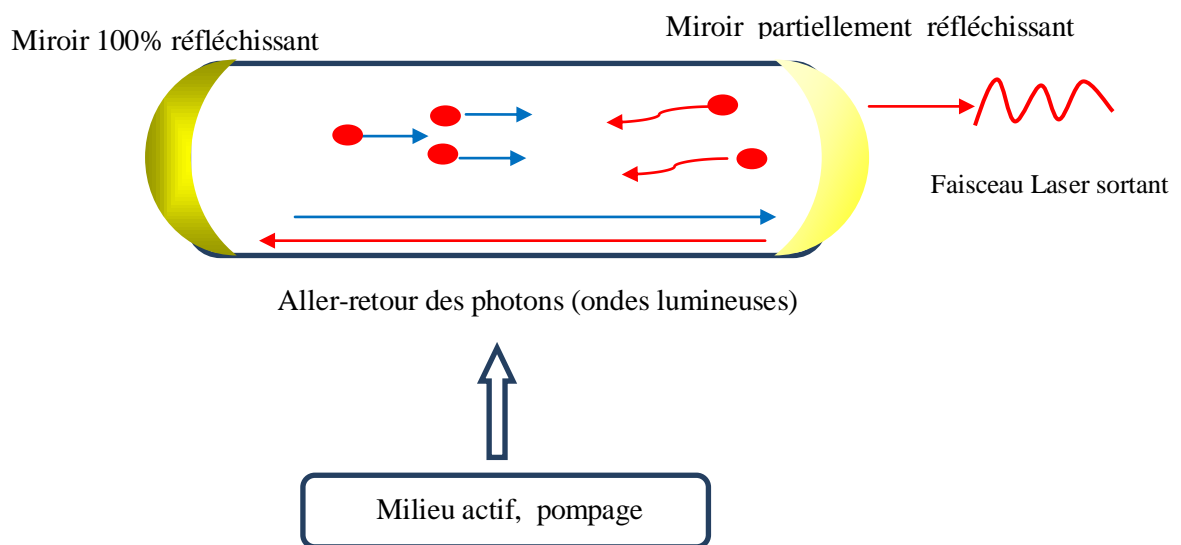


Figure II.3: Principe d'amplification du faisceau lumineux dans la cavité laser.

Au cours des allers-retours des photons lumineux, il y'a une perte d'énergie et si cette perte est plus grande que l'amplification, alors les oscillations ne peuvent plus tenir.

Si on considère une cavité laser de longueur L , le temps mis par une onde pour faire un aller-retour (distance $2L$) avec une vitesse de la lumière c , est calculé par la relation suivante:

$$T = \frac{2 \times L}{c} \quad (2.1)$$

La cavité laser se comporte donc comme un oscillateur dont la fréquence de résonance est :

$$F_r = \frac{1}{T} = \frac{c}{2 \times L} \quad (2.2)$$

Les modes de *résonance* ν_r qui peuvent se propager dans la cavité [31] ont des fréquences multiples de F_r :

$$\nu_r = k F_r \quad , \quad k \text{ un entier naturel} \quad (2.3)$$

II. Laser impulsionnel femtosecondes

II.1 Définitions et propriétés

Il existe une grande variété de lasers à rayonnement continu et de lasers pulsés. Les lasers impulsionnels émettent des rayonnements photoniques très brefs que l'on nomme *impulsions*. *La durée et la période T des impulsions peuvent être réglées.*

Mais comment se produit un signal impulsionnel à la sortie, à partir d'un ensemble d'ondes photoniques (supposées ondes sinusoïdales)?

De la large inversion des niveaux, résulte dans la cavité une émission stimulée d'ondes avec différentes fréquences [28].

- Si les modes sont asynchrones, autrement chacun oscille indépendamment des autres, le signal émis est continu.
- Dans le cas où il y'a une synchronisation c'est-à-dire qu'il y'a une relation de phase fixe entre les modes alors le signal émis à la sortie a une forme pulsée (**Figure II.4**), c'est le mode de verrouillage ou "mode- locking".

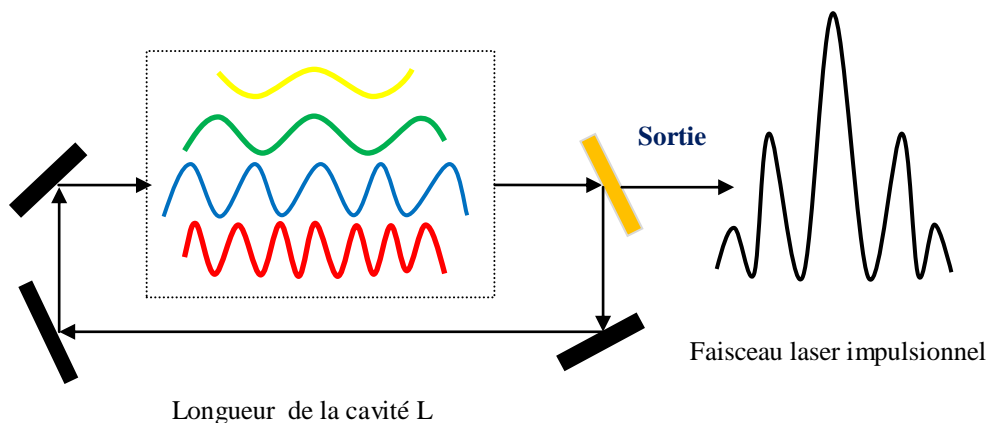


Figure II.4 : Oscillations stationnaires synchrones de longueurs d'onde différentes, générant par interférences des impulsions.

En faisant une dérivation mathématique, nous allons montrer que si les ondes dans la cavité sont synchrones alors le régime du laser est impulsionnel.

Il est possible de décrire les impulsions émises soit dans le domaine temporel soit dans le domaine spectral. On suppose que la cavité supporte N modes, chaque mode k (k est un entier) possède une pulsation ω_k , avec ω_0 la pulsation centrale :

$$\omega_k = \omega_0 + 2\pi \times \nu_r = \omega_0 + 2\pi \times k F_r \quad (2.4)$$

Le champ électrique *total* émis est la somme de tous les champs de ces modes, si on pose la phase temporelle de chaque mode est Φ_k , on peut écrire:

$$Et = \sum_{k=0}^{N-1} E_k e^{-i(\omega_k + \Phi_k)t} \quad (2.5)$$

On remplace l'expression de ω_k (éq. (2.4)) dans l'éq. (2.5) et on trouve :

$$Et = \sum_{k=0}^{N-1} E_k e^{-i(\omega_0 + 2\pi k F_r + \Phi_k)t} \quad (2.6)$$

$$Et = e^{-i\omega_0 t} \sum_{k=0}^{N-1} E_k e^{-i(2\pi k F_r + \Phi_k)t} \quad (2.7)$$

On suppose que tous les champs sont de même amplitude E_0 et si les modes sont *synchrones* cela signifie que $\Phi_k = \text{constante}$ (on peut la poser nulle pour simplifier), on obtient donc:

$$Et = E_0 e^{-i\omega_0 t} \sum_{k=0}^{N-1} e^{-i 2\pi k F_r t} \quad (2.8)$$

En posant $\omega = 2\pi F_r$, l'éq. (2.8) devient :

$$Et = E_0 e^{-i\omega_0 t} \sum_{k=0}^{N-1} e^{-ik\omega t} \quad (2.9)$$

Sachant que l'intensité lumineuse [31] est définie comme $I(t) = Et \times Et^* = |Et|^2$, nos calculs (démontrés dans l'annexe 2) aboutissent à :

$$I(t) = E_0^2 \times \frac{\sin^2\left(N \times \frac{\omega t}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right)} \quad (2.10)$$

Nous posons $I_0 = E_0^2$ et nous traçons l'intensité $I(t)$ pour un nombre de modes en phases $N=5$ et $N=15$ (voir code Python3.4 que nous avons écrit et donné en annexe 3). A titre indicatif, on prend la valeur de la cadence $F_r = 1.5 \text{ GHz}$. Le résultat est donné sur la **Figure II.5.a**.

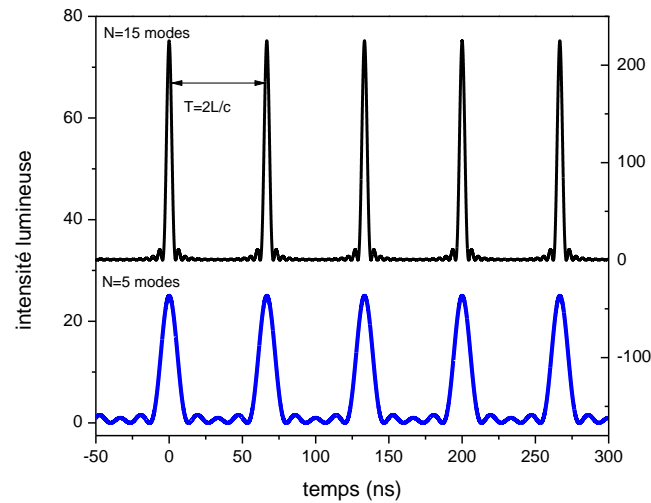


Figure II.5.a: Train d'impulsions par superposition d'ondes synchrones.

Afin de mieux voir l'aspect du « peigne d'impulsions » on augmente l'intervalle du temps (agrandissement) et on reporte sur la **Figure II.5.b**.

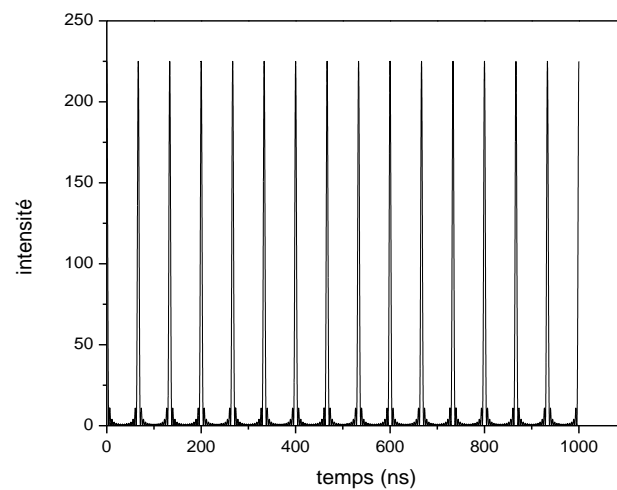


Figure II.5.b: Peigne d'impulsions.

Il faut noter que plus le nombre de modes synchrones augmentent plus la largeur des impulsions diminue.

Afin d'illustrer cette conclusion, nous allons donner le résultat sous **Figure II.6** d'une seule impulsion obtenue pour $N = 5 \times 10^4$ et une cadence $F_r = 100 \text{ MHz}$, ces valeurs sont les caractéristiques du laser femtosecondes Cristal Ti-Saphir [28]. Selon cette figure, on voit bien que la largeur à mi hauteur de l'impulsion noté $\tau_p = 0.18 \text{ ps} = 180 \text{ fs}$.

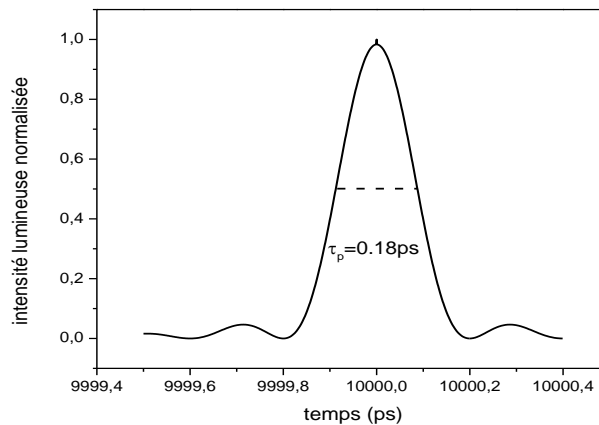


Figure II.6 : Impulsion femtosecondes avec $\tau_p = 180\text{fs}$

Le laser est dit femtosecondes, si la largeur de l'impulsion τ_p est de l'ordre de quelques centaines de 10^{-15} secondes.

A partir de ces graphes, nous avons vu :

- L'aspect impulsionnel du faisceau laser de sortie (*train ou peigne d'impulsions*).
- Chaque impulsion est le résultat de la superposition de N modes synchrones.
- Plus il y'a de modes oscillatoires en phases, plus l'intensité augmente.
- Plus le nombre de mode augmente plus la largeur de l'impulsion diminue.
- Chaque impulsion peut être modélisée par un profil de type gaussien.
- Les impulsions du laser femtosecondes sortent avec une période égale à :

$$\text{période du peigne d'impulsions} = T = \frac{2 \times L}{c}$$

Pour bloquer en phase tous les modes de la cavité et privilégier le fonctionnement en régime impulsionnel, il existe plusieurs techniques, on cite entre autres la lentille Kerr [25, 26].

La densité de puissance du laser impulsionnel est très grande, ceci permet une interaction avec la matière avec plusieurs photons simultanément [28]. Le fait de délivrer de l'énergie sur des durées très courtes limite les dommages que peut subir la matière, surtout dans le domaine d'ablation et structuration des matériaux [23] ou dans le domaine médical. Une des propriétés spatiales du laser femtosecondes est de focaliser la lumière sur de très petites dimensions (Figure II.7).

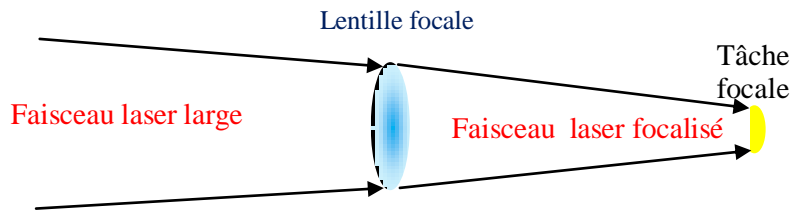


Figure II.7: Faisceau focalisé par une lentille.

On cite en final, les paramètres typiques d'un laser en régime femtosecondes [23, 28]:

- Une tache focale de quelques micromètres de diamètre (Figure II.7).
- Une durée d'impulsion τ_p inférieure à 500fs.
- Une puissance instantanée (ou crête) supérieur à 10^{15} W/cm^2 .
- Une énergie qui peut atteindre 10 mJ jusqu'à quelques joules.
- Une cadence (taux de répétition) pouvant atteindre quelques Hz ou plusieurs MHz.
- Une fréquence centrale ω_0 dans la bande de l'infrarouge.

II.2 Caractéristiques d'une impulsion femtosecondes

- τ_p largeur de l'impulsion (FDHM)², définie comme largeur à mi-hauteur de la puissance pulsée (en femtosecondes).
- Energie délivrée par le laser au cours d'une impulsion (en Joules) :

$$E = P_{\text{crête}} * \tau_p \quad (2.11)$$

- Nombre de photons émis au cours d'une impulsion :

$$N = \frac{E}{h\nu_0} \quad (2.12)$$

$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ constante de Planck et ν_0 fréquence photonique centrale.

- Fluence du Laser : la fluence d'un laser est définie comme le rapport de l'énergie d'une impulsion sur la section circulaire de la tache focale (unité J/cm^2).

$$F_p = \frac{E}{S} \quad (2.13)$$

² FDHM Full duration at half maximum

II.3 Fonctions mathématiques pour décrire une impulsion unique femtosecondes

Pour étudier l'interaction laser/ particule et pour voir l'évolution dans un temps plus au moins long, nous allons considérer une *impulsion unique* et non un peigne pulsé. Il existe une série de fonctions mathématiques pouvant modéliser une impulsion unique **Tableau II.1**.

Tableau II.1: Fonctions mathématiques décrivant le profil temporel d'une seule impulsion femtosecondes d'après [25, 26].

Fonction	$f(t)$
Gaussienne	$e^{-(t/t_0)^2/2}$
Lorentzienne	$(1 + (t/t_0)^2)^{-1}$
Sécante hyperbolique carrée	$(\cosh(t/t_0))^{-1}$
Exponentielle	$e^{-(t/t_0)/2}$
Sinus cardinal	$\sin^2(t/t_0)/(t/t_0)^2$

Dans le **Tableau II.1**, le rapport t/t_0 est une variable sans dimension, t_0 est un facteur d'échelle temporel qui permet de définir la largeur de l'impulsion.

Sur la **Figure II.8**, nous avons tracé deux types de profils impulsionnels : gaussien et lorentzien (voir notre code en Python3.4 écrit dans l'annexe 4). On observe la même largeur τ_p pour les deux formes, mais il y'a une différence au niveau de la base qui est plus large.

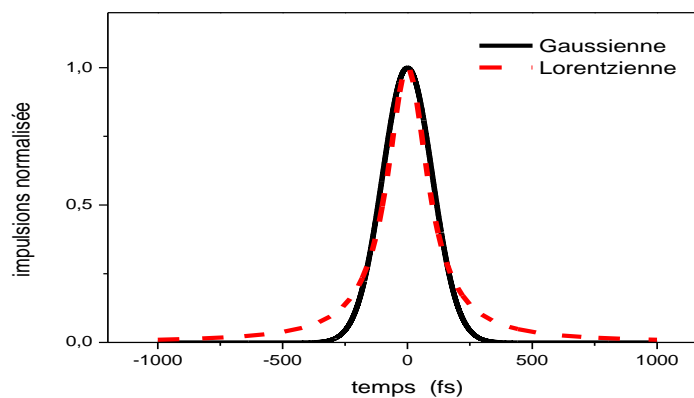


Figure II.8 : Profils gaussien et lorentzien d'une impulsion unique pour $t_0 = 100fs$.

Si on considère la fonction gaussienne, Il est simple de trouver la relation entre le facteur t_0 et la largeur τ_P calculée comme suit :

$$\tau_P = 2 \times t_{1/2} \quad \text{avec} \quad f(t_{1/2}) = 1/2 \quad (2.14)$$

Par conséquent, nous avons:

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{t_{1/2}^2}{2t_0^2}} \Rightarrow -\ln(2) = -\frac{t_{1/2}^2}{2t_0^2} \Rightarrow t_{1/2}^2 = 2 \times t_0^2 \times \ln(2) \quad (2.15)$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = t_0 \times \sqrt{2 \times \ln(2)} \quad (2.16)$$

$$\tau_P = 2 \times t_0 \times \sqrt{2 \times \ln(2)} \quad (2.17)$$

Selon le choix de τ_P désiré, on peut calculer la valeur de t_0 correspondant. Mais il est plus simple d'utiliser directement l'expression suivante :

$$f(t) = e^{-(t/t_0)^2/2} = e^{-4 \ln(2) t^2/\tau_P^2} \quad (2.18)$$

On trace sur la **Figure II.9** une impulsion ultracourte gaussienne de largeur $\tau_P = 250 \text{ fs}$ à partir de la formule (2.18).

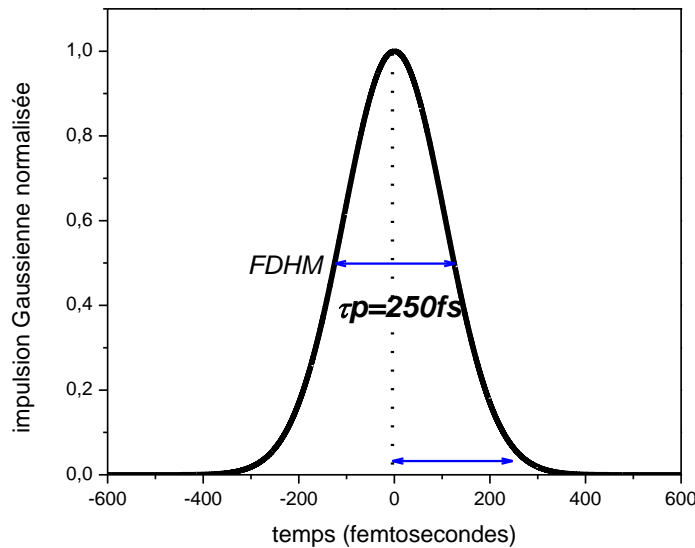


Figure II.9 : Impulsion femtosecondes gaussienne, avec une largeur $\tau_P = 250 \text{ fs}$.

III. Modèle à deux températures

III.1 Description du modèle TTM

Lorsqu'on dirige un faisceau laser pulsé ultra court de largeur d'impulsion τ_p vers une nanoparticule d'or de rayon R , la puissance laser est absorbée par les électrons libres, ensuite l'énergie est transférée du gaz d'électrons vers le réseau cristallin du métal.

Le temps de relaxation électronique τ_e est de l'ordre de quelques picosecondes [32], donc dans le cas de lasers femtosecondes, la largeur de l'impulsion est plus courte que le temps de refroidissement électronique ($\tau_p \ll \tau_e$). Par conséquent le processus est athermique; les électrons et le réseau métallique ne sont pas en équilibre thermique et la nanoparticule ne peut pas relaxer la chaleur au milieu extérieur avant la fin de l'impulsion femtosecondes.

Pour traiter la dynamique thermique dans la Np, on propose en premier lieu le modèle à deux températures (TTM) [33-36] qui considère la nanoparticule d'or formée de deux sous-systèmes : le premier électronique et le second phononique. Dans ce qui suit, le système est supposé isolé, autrement dit aucun transfert de chaleur ne se fait vers le milieu extérieur environnant :

$$\begin{cases} C_e(T_e) \frac{\partial T_e(t)}{\partial t} = -g(T_e - T_L) + S(t) \\ C_L(T_L) \frac{\partial T_L(t)}{\partial t} = g(T_e - T_L) \end{cases} \quad (2.19)$$

Ces deux équations forment un système d'équations différentielles ordinaires du premier ordre avec les inconnues T_e et T_L qui sont respectivement, les températures des électrons et du réseau métallique.

- Le terme $-g(T_e - T_L)$ représente l'énergie par unité de volume de la Np et par unité de temps, transférée des électrons vers le réseau métallique [36].
- Le terme $S(t)$ représente la source d'énergie générée dans la Np, par unité de temps et par unité de volume (décrit dans le **Tableau II.2**).
- C_e et C_L sont les chaleurs spécifiques par unité de volume respectivement des électrons et des phonons. Ces deux grandeurs physiques dépendent des températures T_e et T_L [37-39].
- Le paramètre g représente le couplage électron-phonon dans la dynamique thermique. On suppose que $t=0$ est défini comme le temps où l'énergie pulsée atteint son maximum et la simulation numérique commence à partir de $t = 2\tau_p$, par conséquent, dans le cas, où on

considère la réponse à une impulsion unique, la puissance pulsée $P(t)$ doit être multipliée par l'expression mathématique suivante :

$$f(t) = e^{-4 \ln(2) (t-2\tau_p)^2 / \tau_p^2} \quad (2.20)$$

Tableau II.2 : Expressions des grandeurs dans le modèle à deux températures.

Grandeurs dans le modèle à deux températures	Formules
Source d'énergie dans la nano sphère d'or, $S(t)$ ($J/s \text{ nm}^3$)	$S(t) = P(t)/V_p$
Volume de la nano sphère d'or, V_p (nm^3)	$V_p = 4 \times \pi \times R^3/3$
Puissance laser, $P(t)$ (J/s)	$P(t) = E/\tau_p$
Energie laser absorbée par la Np, E (J)	$E = A_{abs} F_p$
Section optique d'absorption, A_{abs} (nm^2)	chapitre I

III.2 Paramètres thermo-physiques de l'or

Les différents paramètres thermo-physiques de l'or, sont reportés sur le **Tableau II.3**.

Tableau II.3 : propriétés thermo-physiques de l'or d'après [34, 39].

Grandeurs physiques de l'or	
Masse volumique, ρ_{gold} ($kg \text{ m}^{-3}$)	$\rho_{gold} = 1,93 \times 10^4$
Conductivité thermique du gaz d'électrons, k (w/Km)	$k = 315$
Densité d'électrons libres par unité de volume, n_e (m^{-3})	$n_e = 5,9 \times 10^{28}$
Chaleur spécifique des électrons par unité de volume, C_e ($JK^{-1}m^{-3}$)	$C_e = 70 \times T_e$
Chaleur spécifique du réseau par unité de volume, C_L ($JK^{-1}m^{-3}$) ($109.707 T_L - 3.4 \times 10^{-4} T_L^2 + 5.24 \times 10^{-7} T_L^3 - 3.93 \times 10^{-10} T_L^4 + 1.17 \times 10^{-13} T_L^5$)	$C_L = \rho_{gold} \times$
Facteur de couplage électron- phonon, g ($wK^{-1}m^{-3}$)	$g = 2,2 \times 10^{16}$
Température de fusion, T_{fusion} (K)	$T_{fusion} = 1336$
Température d'ébullition fusion, T_{eb} (K)	$T_{eb} = 3127$

Il faut signaler que le modèle à deux températures en général contient le terme Laplacien ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ c'est à dire l'évolution spatiale de la température), mais comme notre étude considère une interaction lumière/nanoparticule de forme sphérique, on néglige ce terme car on suppose l'homogénéité thermique dans la nanoparticule.

IV. Modèle à deux températures avec terme de pertes

Dans cette section nous allons compléter le modèle à deux températures donné précédemment. Comme on a déjà vu dans le chapitre I, le rapport surface sur volume est important, donc l'interface de la nanoparticule influe sur son refroidissement grâce à l'énergie qu'elle va disperser vers le milieu extérieur. La dynamique thermique peut être modélisée dans ce cas :

- soit par un modèle à trois températures, donné selon [40] :

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -g(T_e - T_L) + S(t) \\ C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = g(T_e - T_L) - F \\ C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = k_m \Delta T_m + F \end{cases} \quad (2.21)$$

C_m , T_m et k_m sont respectivement la chaleur spécifique, la température et la conductivité thermique du milieu extérieur (exemple l'eau). F est un terme décrivant l'échange thermique à l'interface NP/ milieu extérieur:

$$F = \frac{k_m}{R} \left. \frac{\partial T_m}{\partial t} \right|_{r=R} \quad (2.22)$$

- soit par un modèle à 2 températures avec un terme supplémentaire w , donné selon [35] :

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -g(T_e - T_L) + S(t) \\ C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = g(T_e - T_L) - w \end{cases} \quad (2.23)$$

w représente le terme qui tient compte de la diffusion de chaleur vers le milieu extérieur et décrivant les pertes d'énergie, il est donné par la relation [35] suivante:

$$w = \frac{\mu_\infty T_L(t)}{(\eta + 1)R^2} \left[\left(\frac{T_L(t)}{T_\infty} \right)^{\eta+1} - 1 \right] \quad (2.24)$$

μ_∞ est la conductivité thermique du milieu environnant, R le rayon de la nanoparticule et T_∞ la température à l'infini que l'on pose =300°K.

La conductivité thermique de l'eau $\mu_{\infty} \simeq 0,6 W/Km$, mais les auteurs de la réf. [35] considèrent $\mu_{\infty} = 0,597 \times (1 + 1,78 \times 10^{-3}(T_L(t) - T_{\infty})) W/Km$.

η est un paramètre dont la valeur dépend des propriétés thermiques du milieu environnant [35]. La dynamique d'échauffement de la particule est sensible à cet exposant de puissance :

- $\eta = 1$ correspond mieux à l'environnement biologique réel.
- $\eta > 1$ décrit le milieu avec des caractéristiques thermo-physiques élevées.
- $\eta < 1$ si le milieu possède une faible conductivité thermique et peut être considéré comme isolant thermique.

Si on veut utiliser le modèle à 3 températures, il nécessite comme outil de résolution, des méthodes telles que les différences finies ou éléments finis, car l'équation contient le gradient de températures (dérivées spatiales).

Pour cela nous avons choisi le second modèle puisqu'il suffit juste d'ajouter le terme w dans le modèle à deux températures toujours en utilisant un schéma RK4.

V. Méthode de Résolution numérique

Le problème de la dynamique thermique dans le régime femtosecondes est modélisé par un ensemble de deux équations différentielles non linéaires. Ce système possède deux inconnues ($T_e(t)$ et $T_L(t)$). Il est difficile de trouver une solution analytique, pour cela on a proposé d'utiliser une méthode numérique.

Par conséquent, dans cette section nous donnons le principe de la résolution par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 (RK4) [41]. Ce schéma numérique possède les avantages suivants :

- Plus ou moins simple à implémenter (pour les personnes ayant une connaissance et une maîtrise suffisante en programmation scientifique).
- Précis et convergent.
- Schéma stable, pas d'amplification des erreurs au cours du déroulement du programme.
- Il ne nécessite que la connaissance des valeurs initiales.

V.1 Principe de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4

Le système différentiel accompagné de condition initiale doit être mis sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{y(t)}{dt} = F(t, y(t)) \\ y(0) = y_0 \end{cases} \quad (2.25)$$

avec:

- y en fonction du temps t , l'inconnu,
- $F(t, y(t))$, le terme second membre de l'équation différentielle,
- y_0 , la condition initiale.

On explique brièvement le principe de la programmation numérique :

- La première étape est de générer une subdivision de valeurs du temps t_n avec un pas de discrétisation temporel constant h ,
- ensuite calculer les solutions y pour chaque temps t_n , autrement $y(t_n) = y_n$ grâce au schéma numérique RK4 :

V.1.1 Algorithme RK4

$$\begin{cases} K_1 = h \times (t_n, y(t_n)) \\ K_2 = h \times F(t_n + \frac{1}{2}h, y(t_n) + \frac{1}{2}K_1) \\ K_3 = h \times F(t_n + \frac{1}{2}h, y(t_n) + \frac{1}{2}K_2) \\ K_4 = h \times F(t_n + h, y(t_n) + K_3) \\ y_{n+1} = y_n + h/6 \times (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \end{cases} \quad (2.26)$$

La difficulté réelle qui s'est posée dans notre programmation est que :

- Nous avons deux inconnues, donc nous allons les représenter par un seul vecteur à deux dimensions $y = (T_e(t), T_L(t))$.
- La fonction second membre dépend du temps et des inconnues, là aussi on le considère comme un vecteur à deux composantes : $F(t, T_e, T_L) = (F_1(t, T_e, T_L), F_2(t, T_e, T_L))$
- Toutes les grandeurs physiques dépendent des inconnus (températures)
- le système est couplé.

Mais grâce aux larges possibilités du langage Scientifique Fortran 90, nous avons pu surpasser ces difficultés et implémenter l'algorithme comme indiqué dans l'annexe 5.

L'échelle du temps étant important dans cette étude, il faut choisir le bon intervalle d'étude et aussi le bon pas de la subdivision h . Les valeurs initiales des températures sont prises $T_e = T_L = 300K$.

V.1.2. Description du code Fortran

Le code que nous avons écrit est composé de :

- un programme principal.
- une procédure pour le schéma numérique RK4.
- une procédure pour le second membre $F(t, T_e, T_L)$ du système différentiel.

Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre les caractéristiques d'une source d'excitation femtosecondes et le principe de la génération d'un train d'impulsions ultracourtes. Nous avons aussi modélisé une impulsion laser unique par un profil gaussien. Nous avons posé le modèle à deux températures qui décrit la dynamique des échanges thermiques dans une nanoparticule en or excitée par un faisceau laser à impulsions ultracourtes.

Finalement, pour résoudre le système d'équations différentielles couplées, nous avons proposé la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4, un schéma numérique précis et convergent.

Chapitre III

Résultats de la Modélisation et Interprétations

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons donner les résultats de la simulation numérique obtenue à partir du modèle à deux températures et décrivant la dynamique d'échauffement et de refroidissement d'une nanoparticule d'or.

En première étape on suppose que le système étudié est isolé, autrement aucun échange thermique avec le milieu extérieur ne se fait. Ceci permet seulement de décrire les différents processus thermiques qui se produisent au cours de l'interaction laser femtosecondes/nanoparticule d'or. Nous étudierons séparément l'effet de chaque paramètre sur la dynamique thermique: la largeur de l'impulsion laser femtosecondes τ_p , la fluence F_p et la taille de la nanoparticule.

En seconde étape, nous introduisons dans le modèle à deux températures un terme qui tient compte des pertes de chaleur vers le milieu extérieur ensuite nous donnons les résultats obtenus dans ce cas. Les calculs sont réalisés à partir d'un code Fortran 90, programme que nous avons réalisé et mis dans l'annexe 5.

Nous finirons ce dernier chapitre par une conclusion qui résume notre modélisation.

I. Interaction laser femtosecondes nanoparticule d'or isolée

Dans ce qui suit, on va donner les résultats de la dynamique thermique que nous avons obtenus pour une nanoparticule d'or isolée soumise à une impulsion laser femtosecondes *unique*, sous forme de graphes. On rappelle que la source possède un profil gaussien.

I.1 Simulation de la dynamique thermique

Dans le **Tableau III.1**, sont reportées les données utilisées dans la première simulation.

Remarque : la section optique d'absorption A_{abs} (nm^2) est calculée à partir du programme python que nous avons réalisé pour le chapitre I (voir l'annexe 1).

Tableau III.1: Datas de simulation.

Largeur de l'impulsion	τ_p (fs)	$\tau_p = 250$
Section optique d'absorption	A_{abs} (nm^2)	$A_{abs} = 9486,29$
Diamètre de la nanoparticule d'or	D (nm)	$D = 40$
Fluence du laser femtoseconde	F_p (J/m^2)	$F_p = 5$

La **Figure III.1** représente l'évolution des températures du nuage électronique et du réseau métallique en fonction du temps. On y observe toutes les phases décrites dans le chapitre I: échauffement, équilibre. La température du gaz d'électrons T_e a un accroissement très rapide (en pic) de l'ordre de femtosecondes jusqu'à atteindre une température élevée de $8500 K$. Elle est suivie d'une relaxation provoquant ainsi une augmentation dans la température du réseau phononique T_L , jusqu'à atteindre une température de $1250 K$. On observe aussi la phase où l'équilibre s'établit avec $T_e = T_L$ (pour simplifier on note cette valeur T_{equ}).

Afin de mieux voir et tirer les informations nécessaires et étant donné l'échelle de temps de ce processus physique, nous allons faire un agrandissement de la **figure III. 1** et on donne ce qu'on obtient sur les **figures III.2.a** et **III.2.b**.

Selon la **figure III.2.a**, durant un temps de $0.25 ps$ ($=250fs$), la température électronique T_e reste constante et de valeur $300 K$, ensuite elle augmente rapidement durant un temps de l'ordre de $0.5ps$ ($=500fs$ en réponse à impulsion de $250fs$). Ce qui illustre un processus ultra rapide des électrons par rapport aux phonons. Comme le montre la **figure III.2.b**, l'équilibre thermique se produit dans un temps de l'ordre de $45 picosecondes$.

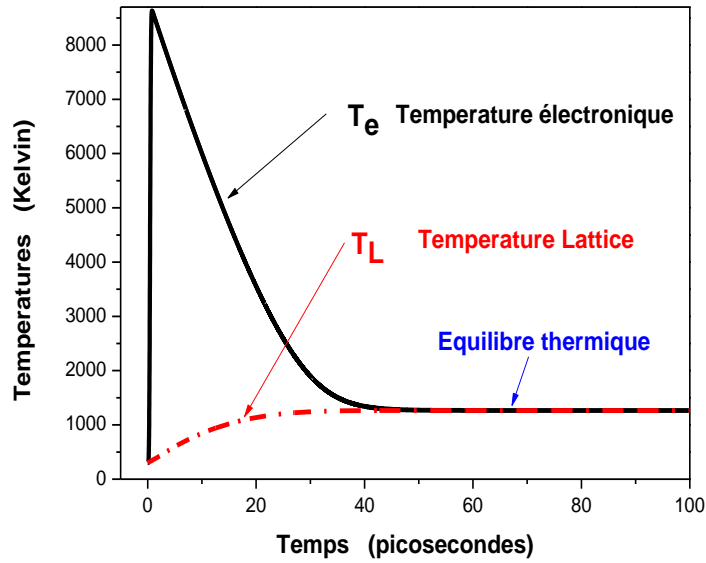


Figure III.1: Evolution des températures électronique T_e et lattice T_L en fonction du temps.
 $D = 40nm, \tau_p = 250fs, F_p = 5J/m^2$

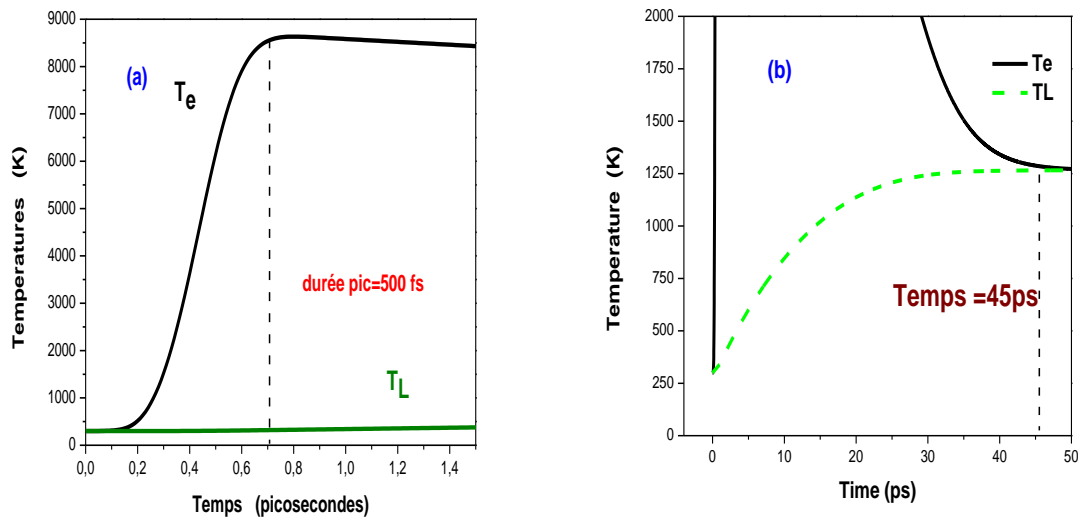


Figure III.2: Dynamique thermique (agrandissement de la Figure III.1).

Selon le modèle des deux températures proposé, nous avons considéré une nanoparticule sans échange avec le milieu extérieur, la température à l'équilibre reste donc constante.

I.2 Effet de la largeur de la pulse sur la dynamique thermique de la nanoparticule d'or

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la largeur de la pulse τ_p sur les températures T_e et T_L . Les données de cette simulation sont identiques à ceux du premier cas sauf τ_p qui prend différentes valeurs. Le résultat est donné sur la **Figure III.3**.

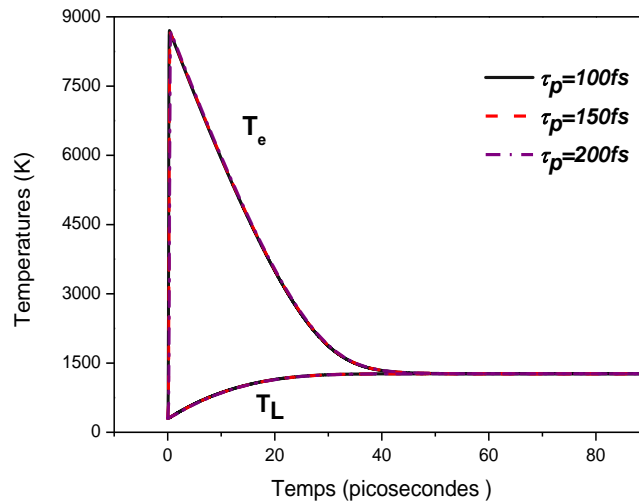


Figure III.3: Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différentes valeurs de la largeur de la pulse laser femtosecondes τ_p .
 $D = 40nm, F_p = 5J/m^2$.

A première vue, les résultats sur la **Figure III.3** ne sont pas différents, toutes les courbes paraissent confondues.

Mais afin de mieux voir l'effet de τ_p , nous procédons à un agrandissement en diminuant l'axe du temps. On note effectivement que :

- τ_p n'a aucun effet sur T_L **figure III.4.b**,
- plus τ_p est petite plus la réponse de la température des électrons T_e est rapide **figure III.4.a**. Ceci nous paraît logique puisque le laser femtosecondes interagit en premier avec le nuage électronique. Cependant la valeur maximale de T_e ne semble pas affectée par la valeur de la largeur de l'impulsion laser.

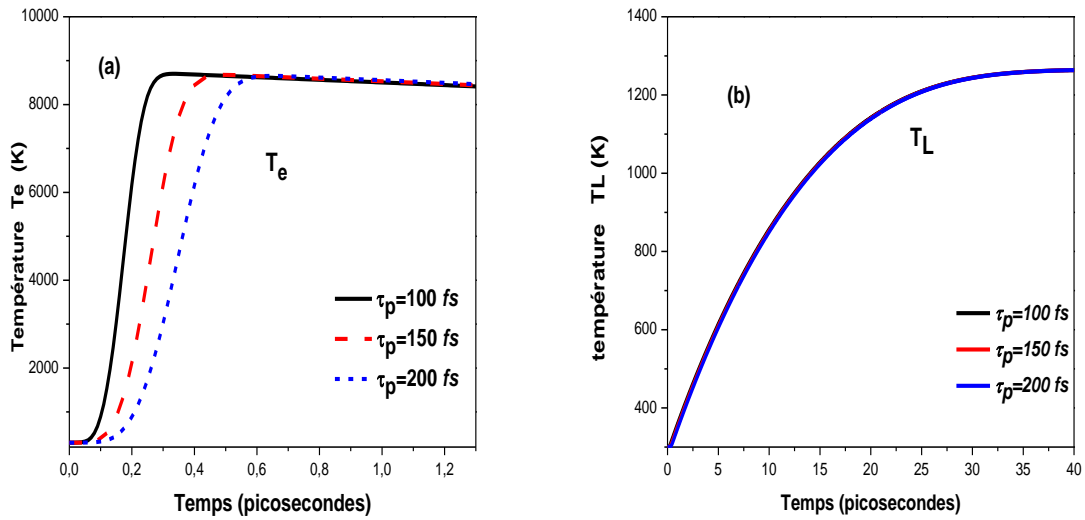


Figure III.4 : Evolution temporelle de T_e (a) et T_L (b) pour différentes valeurs de τ_p .

Sur la **Figure III.5**, on trace la valeur de T_{equ} en fonction de largeur de l'impulsion τ_p ; Comme on le voit c'est pratiquement une droite parallèle à l'axe (ox), ce qui signifie que la température d'équilibre ne dépend pas de la largeur de la pulse femtosecondes.

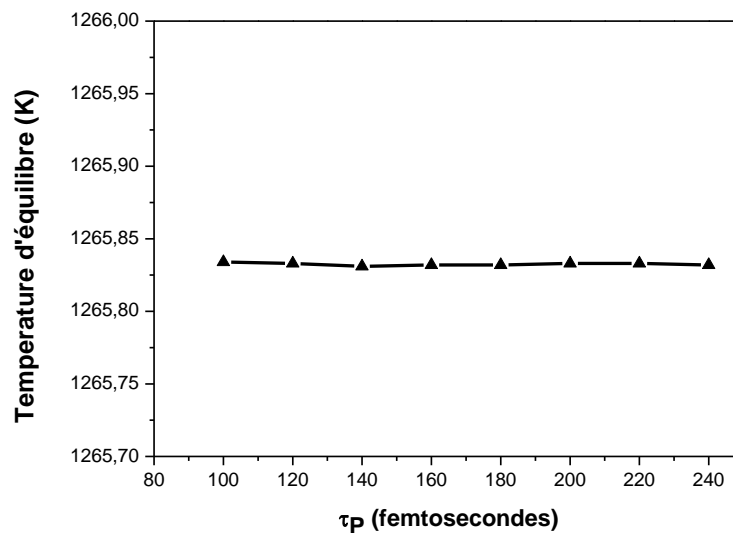
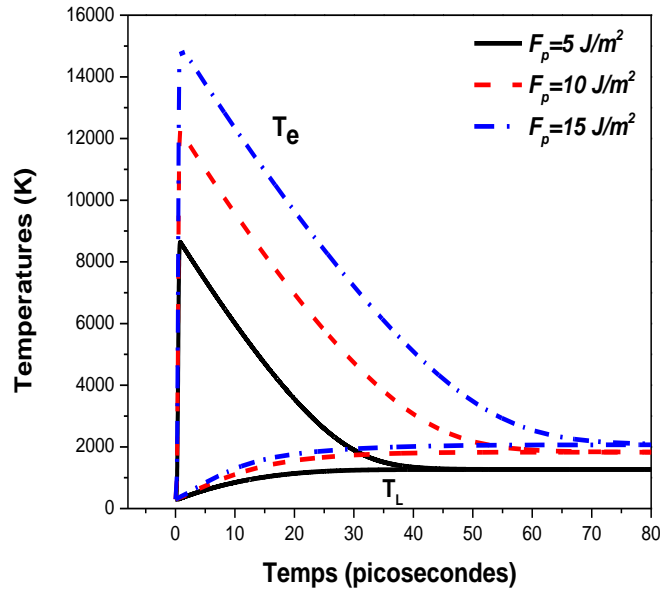


Figure III.5: Variation de T_{equ} en fonction de τ_p .

I.3 Effet de la fluence laser femtosecondes

Nous allons étudier l'effet de la fluence du laser F_p sur les températures T_e et T_L . Les données de la simulation suivante sont identiques à ceux du premier cas sauf F_p qui prend différentes valeurs. Les résultats obtenus sont donnés sur la **figure III.6.a**. Pour mieux visualiser, on donne aussi l'agrandissement de ce graphe sur la **figure III.6.b**.

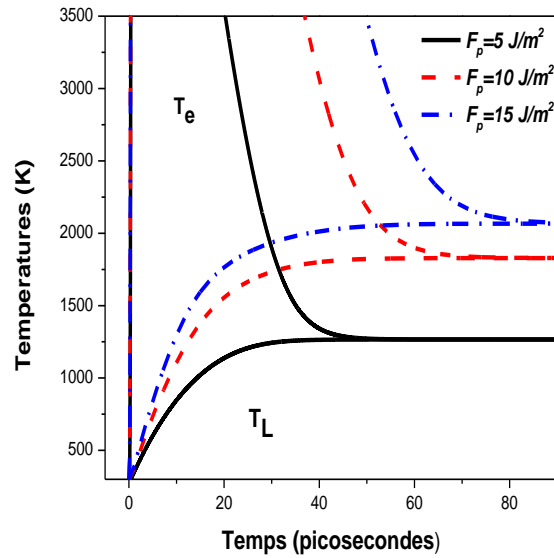
Sur la **figure III.6.a**, on observe nettement l'effet de la fluence laser femtosecondes F_p sur T_e et T_L . Plus F_p est grande plus les températures de T_e et T_L sont grandes, ce qui est logique étant donné que la puissance laser fournie à la nanoparticule d'or est proportionnelle à F_p . Cependant le temps de réponse électronique maximale reste le même.



(a)

Figure III.6.a: Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différentes valeurs de la fluence laser F_p ,
 $D = 40nm, \tau_p = 250fs$.

Sur la **figure III.6.b** ci-dessous (agrandissement), on observe que plus la fluence F_p est grande plus le temps nécessaire à l'équilibre est grand. L'énergie du nuage électronique relaxée au réseau prend plus de temps.



(b)

Figure III.6.b: Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différentes valeurs de la fluence laser F_p . (Agrandissement de la **figure III.6.a**)

Sur la **figure III.7**, on trace T_{equ} en fonction de la fluence laser F_p . Cette dernière augmente mais pas d'une manière linéaire. Cette courbe permet de bien voir si on atteint les températures caractéristiques de l'or (de fusion ou d'ébullition), ceci pourrait faciliter un meilleur contrôle des paramètres tels que la fluence laser.

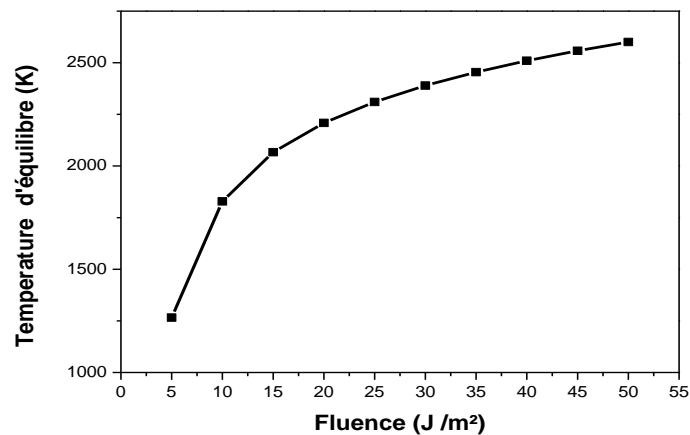


Figure III.7 : Variation de T_{equ} en fonction de F_p .

I.4 Effet de la taille de la nanoparticule

Nous allons étudier l'effet de la taille de la nanoparticule d'or sur la dynamique thermique. Les données de la simulation suivante sont identiques à ceux du premier cas sauf le diamètre D qui varie.

Sur la **figure III.8**, nous donnons les résultats pour D=5, 10, 20 nm et les résultats pour D=40, 50, 60 nm. Pour chaque diamètre D, nous avons calculé la section efficace d'absorption A_{abs} correspondante en utilisant notre code python (Annexe 1).

Tableau III.2 : Sections d'absorption A_{abs} correspondantes à chaque diamètre D.

Diamètre (nm)	A_{abs} (nm ²)
5	11.25
7,5	46.79
10	125.37
12,5	265.33
15	484.74
20	1229.38
30	4291.13
35	6668.81
40	9486.29
45	12463.83
50	15112.76
55	16680.56
60	16087.80

Sur **la figure III.8**, on remarque que la taille de la nanoparticule influe sur sa dynamique d'échauffement. L'effet observé étant contraire, nous avons du séparer les courbes, **la figure III.8.a** traite les diamètres inférieurs à 30nm et **la figure III.8.b** donne les résultats pour les diamètres plus grands.

Afin de mieux voir, on procède à l'agrandissement pour avoir **la Figure III.9**. On observe :

- pour $D \leq 20\text{nm}$: plus la taille de la nanoparticule augmente plus les valeurs des températures T_e et T_L augmentent.
- pour $D \geq 40\text{nm}$, c'est l'inverse que l'on observe. Probablement c'est dû au conflit qui provient du rapport section d'absorption A_{abs} /volume V_p qui se trouve dans le terme source $S(t)$.
- Le temps de réponse où la température T_e atteint un max est le même quelque soit le diamètre D.

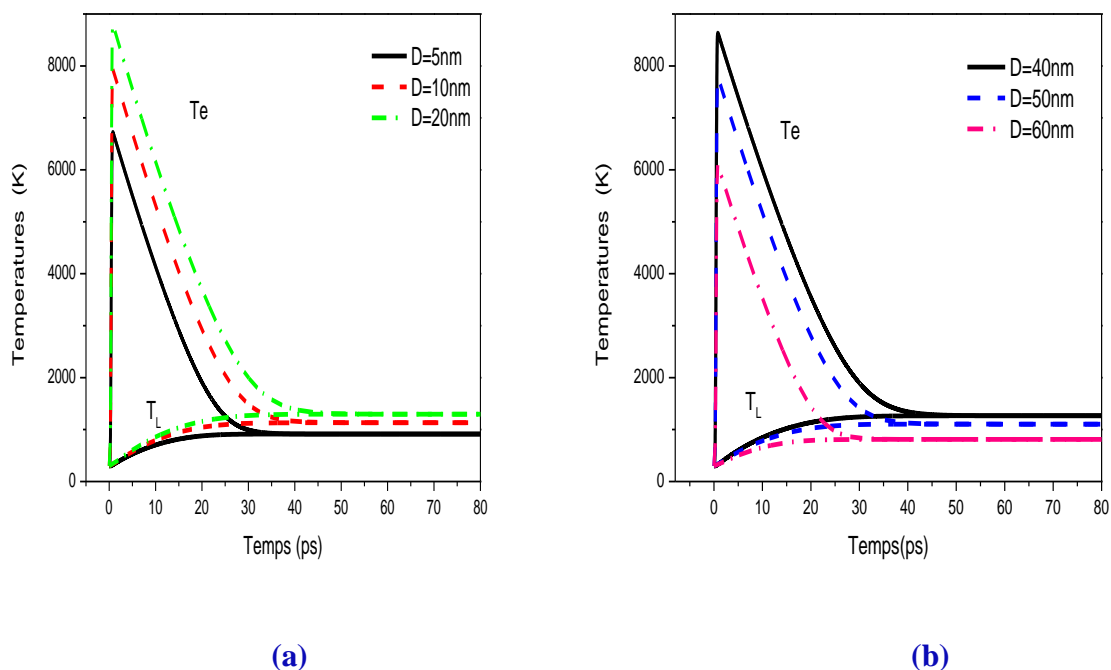


Figure III.8 : Evolution temporelle des températures électronique T_e et lattice T_L pour différents diamètres de la nanoparticule d'or, $D=5, 10, 20$ nm (a), $D=40, 50, 60$ nm (b). $\tau_p = 250fs, F_p = 5J/m^2$.

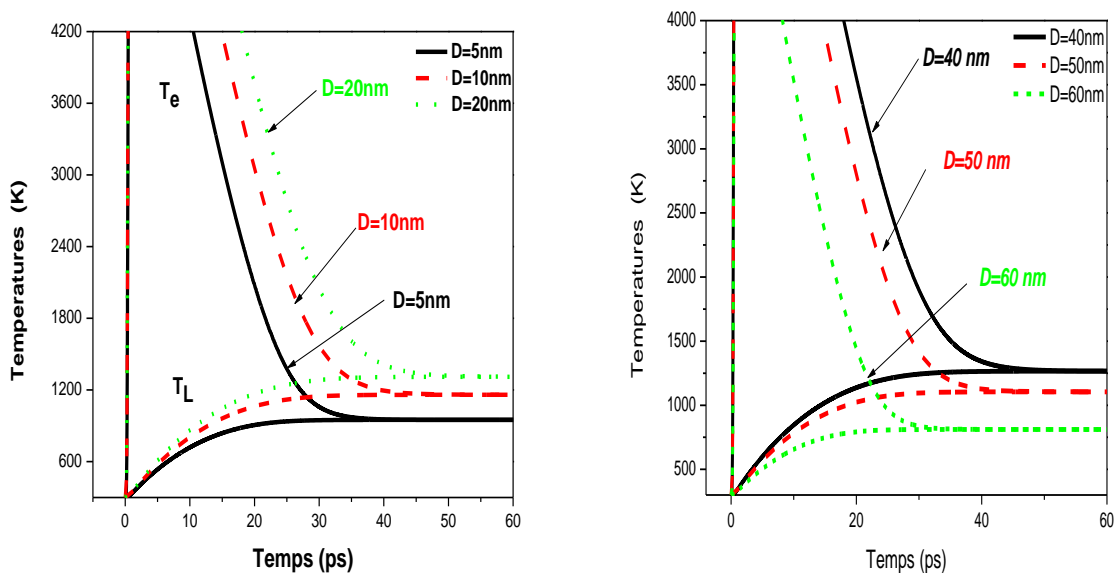


Figure III.9 : Dynamique thermique (Zoom sur les **Figures III.8**), effet de taille.

Sur la **figure III.10**, on trace les valeurs limites de T_e (maximale) et T_{equ} en fonction du diamètre de la nanoparticule. Comme on le voit :

- les deux températures (T_e et T_{equ}) augmentent pour des diamètres \leq à 30nm d'une manière non linéaire **figure III.10 (a)**,
- pour les diamètres $>$ à 30nm c'est l'inverse qui se produit (voir **figure III.10 (b)**).

Sur la **figure III.10 (c)**, nous avons rassemblé toute la gamme des diamètres et on observe une forme en « cloche » avec un point de bifurcation qui se situe pour une taille d'environ 30nm.

Des résultats similaires sont obtenus pour $F_p = 20J/m^2$ et $F_p = 30J/m^2$ (**figures III.11 et 12**).

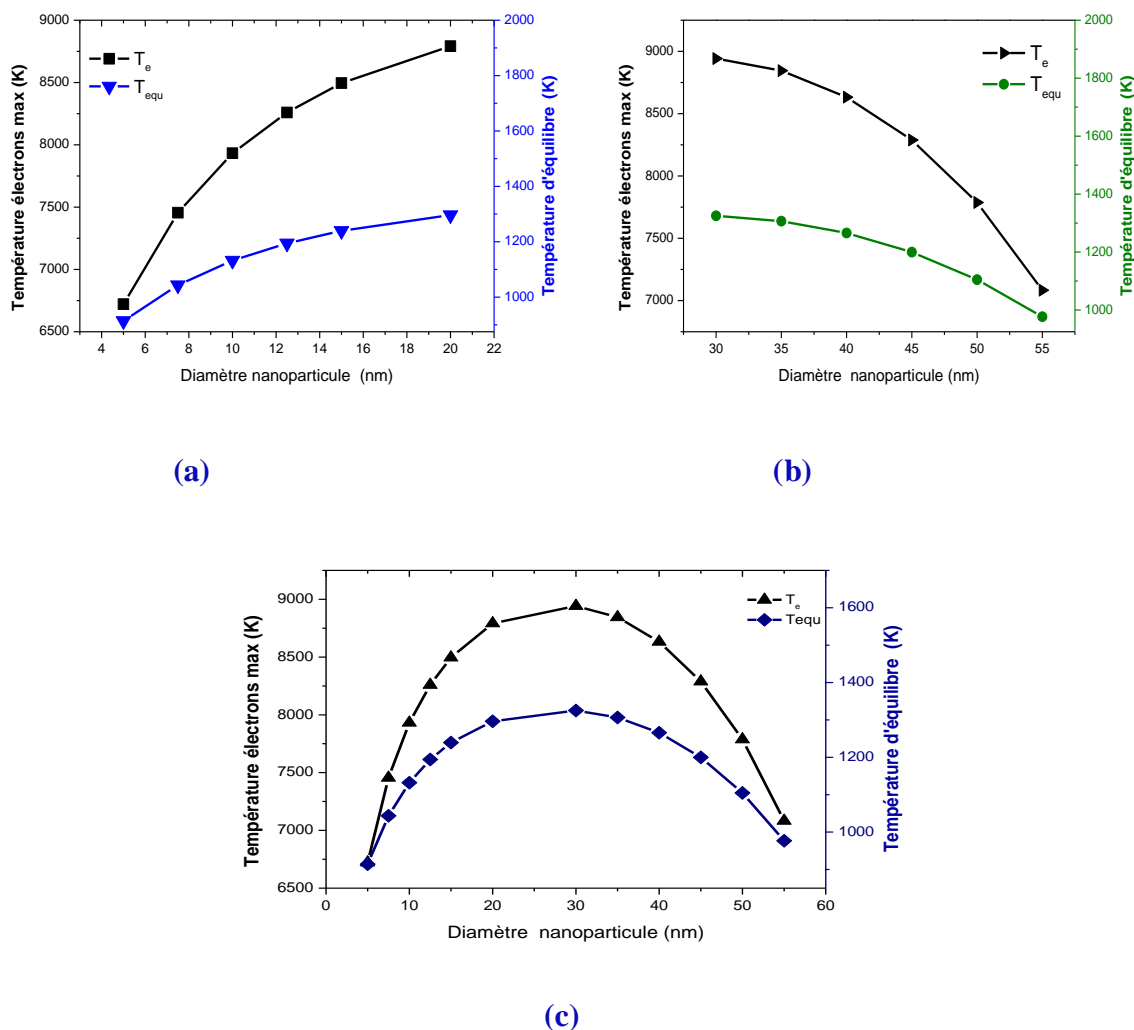
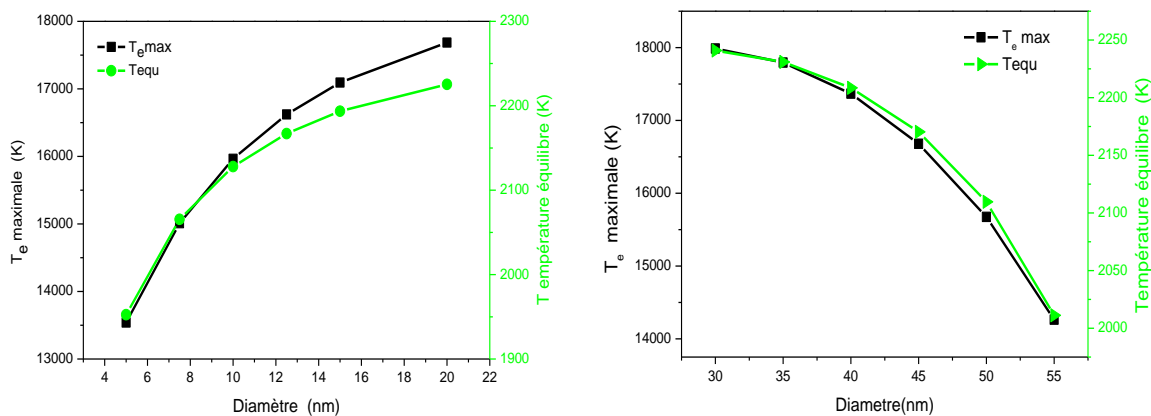
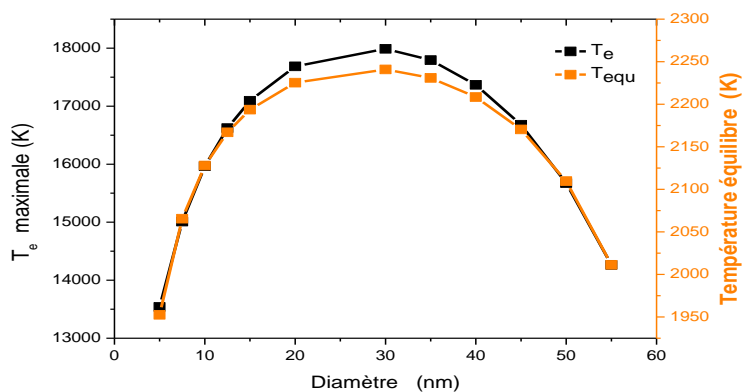


Figure III.10 : Variation de T_e max et T_{equ} en fonction de la taille de la nanoparticule d'or pour $F_p = 5J/m^2$



(a)

(b)



(c)

Figure III.11 : Variation de T_e maximale et T_{equ} en fonction de la taille de la nanoparticule d' or pour $F_p = 20 J/m^2$

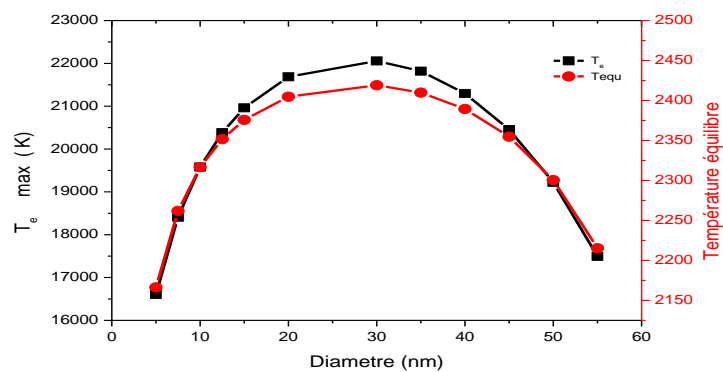


Figure III.12 : Variation de T_e maximale et T_{equ} en fonction de la taille de la nanoparticule d' or pour $F_p = 30 J/m^2$

Comme conclusion les températures T_e maximale du nuage d'électrons et d'équilibre augmentent avec l'accroissement du diamètre ensuite il y'a une bifurcation où elles diminuent malgré l'augmentation de la taille. De plus quelque soit la valeur de la fluence (autrement la puissance) cette bifurcation se situe au voisinage de $D = 30nm$. On observe le même profil en « cloche » pour toutes les courbes et il suffit de jouer sur les axes et les courbes se confondent, ce qui veut dire qu'elles sont décrites par la même fonction mathématique.

Pour le moment, on ne voit pas la raison physique de ce qui se produit, cela demande plus de recherches futures.

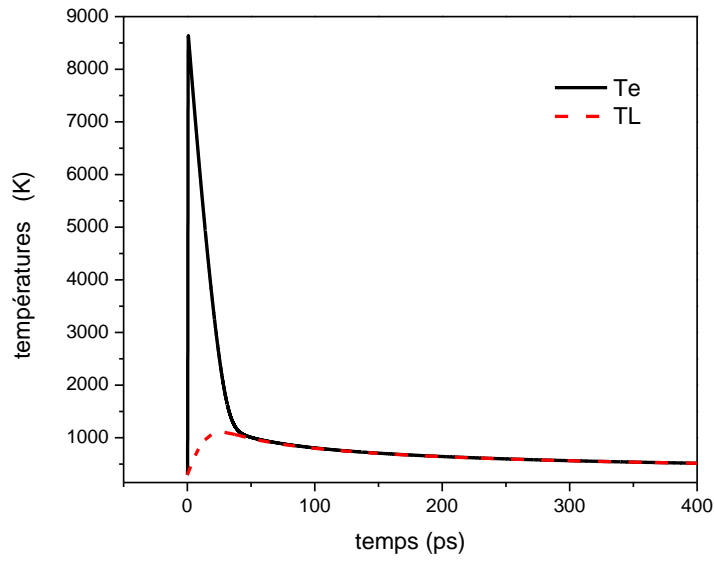
II. Interaction laser femtosecondes nanoparticule d'or dans l'eau

Dans cette section, nous allons donner les résultats de la dynamique thermique obtenus pour une nanoparticule d'or *non isolée*, se trouvant dans de l'eau. On considère le modèle à deux températures avec le terme de pertes (éqs. 2.24).

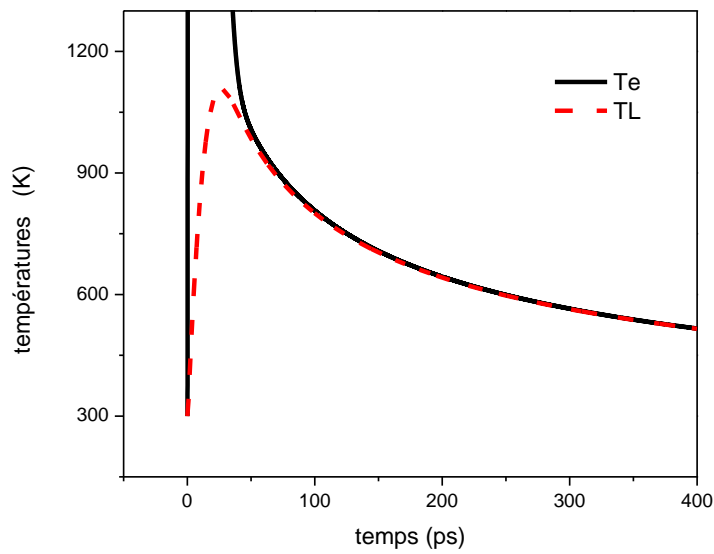
Les données de la simulation sont : $D = 40nm$, $A_{abs} = 9486,29 nm^2$, $F_p = 5J/m^2$, $\tau_p = 250fs$.

Sur la **Figure III.13**, on présente l'évolution des températures T_e et T_L en fonction du temps.

On observe les mêmes étapes écrites précédemment, seulement lorsque la nanoparticule atteint la phase d'équilibre électrons-réseau, les deux températures diminuent ensemble, c'est le refroidissement de la nanoparticule. Selon la **Figure III.13**, les températures sont d'environ $450K$ à $t=400ps = 0.4ns$ mais si on augmente l'intervalle du temps dans l'exécution du programme, le système atteint la température de $300K$ dans un temps de $5ns$.



(a)



(b)

Figure III.13 : Evolution des températures électronique T_e et lattice T_L pour une nanoparticule en or *non isolée* (a). Agrandissement (b.)

Conclusion du chapitre

Dans ce dernier chapitre, nous avons donné les résultats obtenus à partir du modèle à deux températures sans tenir compte des pertes et en tenant compte des pertes vers le milieu extérieur supposé de l'eau.

Nous avons considéré le cas d'une impulsion unique et nous avons montré clairement les différentes étapes de la dynamique thermique suite à l'interaction laser femtosecondes nanoparticule d'or.

Nous avons montré que le processus est ultra-rapide, la température des électrons et du réseau cristallin augmente respectivement dans un temps de l'ordre fs et ps . Le temps de refroidissement de la Np_Au est de l'ordre du ns .

Nous avons étudié aussi l'effet des paramètres géométriques de la Np_Au et les caractéristiques du laser femtosecondes sur cette dynamique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'est articulé autour de l'étude de la dynamique des échanges thermiques suite à l'interaction laser femtosecondes/nanoparticule d'or.

Comme on le sait, les domaines des nanoparticules et des lasers femtosecondes sont en plein essor et l'interaction entre les nanoparticules et les impulsions laser femtosecondes présente un grand intérêt pour plusieurs secteurs et surtout la biologie et la nano médecine. Parmi les nanoparticules, on cite les nanoparticules d'or qui possèdent d'extraordinaires propriétés physiques et chimiques.

Dans ce travail, nous avons montré que les nanoparticules d'or présentent des propriétés optiques remarquables, essentiellement un taux d'absorption élevé dans le domaine de visible. Nous avons tracé les différents spectres optiques d'une nano sphère et on a vu que plus la taille de la nanoparticule diminue plus la diffusion diminue et l'absorption augmente. De plus, le milieu dans lequel se trouve la nanoparticule d'or décale la position de la fréquence de résonance. L'énergie absorbée sera convertie ensuite grâce à une dynamique thermique ultracourte en un accroissement de température au sein de la nanoparticule, suivie par un refroidissement.

Il est indispensable de bien comprendre la source d'excitation femtosecondes et de savoir ses caractéristiques, et cela a été abordé dans la première partie du chapitre deux, nous avons montré le principe de la génération d'un train d'impulsions ultracourtes. Nous avons aussi modélisé une impulsion laser unique par un profil gaussien.

Pour décrire la dynamique des échanges thermiques au sein d'une nanoparticule d'or excitée par un faisceau laser impulsif ultra bref, nous avons choisi un modèle mathématique qui décrit dans le temps les températures du gaz d'électrons et du réseau cristallin métallique; c'est le modèle à deux températures. Pour résoudre ce système d'équations différentielles couplé en températures, nous avons proposé l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4, un schéma numérique rigoureux, précis et convergent. Cette partie a nécessité l'écriture d'un code en langage Fortran 90.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons exposé les résultats obtenus numériquement en traitant le cas d'une nanoparticule isolée excitée par une impulsion femtosecondes unique. Ceci permet de décrire les différents processus thermiques qui se

produisent au cours de l'interaction laser femtosecondes/nanoparticule d'or sans tenir compte des pertes. Nous avons étudié séparément l'effet de chaque paramètre sur la dynamique thermique : la largeur de la pulse laser femtosecondes τ_p , la fluence du laser F_p et la taille de la nanoparticule.

Ensuite, nous avons tenu compte des pertes en ajoutant dans le TTM un terme qui tient compte de la diffusion de la chaleur vers le milieu extérieur. Dans cette partie nous avons bien illustré le refroidissement en régime femtosecondes. Nous avons montré que le processus est ultrarapide et que le refroidissement est de l'ordre des nanosecondes.

Comme perspectives, il serait intéressant de compléter l'étude en considérant la source d'énergie comme un train d'impulsions où la période de laser pourrait intervenir.

Bibliographie

- [1] Billaud Pierre. *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles*. Thèse Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I. France, (2006).
- [2] B. Johnson, R.W. Christy: *Optical constants of the Noble metals*. Phys. Review B. Vol. 6. N12, 4370-4379, , (1072).
- [3] Djeghboub Wided. *Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation*. Mémoire de Magister d'université de Constantine, p99, (2010).
- [4] Tallet Clémence. *Nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or*. Thèse Doctorat d'Université de Bordeaux I, (2012).
- [5] Ouzounian Aline. *Élaboration et étude photo physique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes*. Thèse Doctorat de l'Ecole Polytechnique X, (2009).
- [6] Djoumessi Lekeufack Diane. *Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photo catalyse*. Thèse Doctorat Université Claude Bernard -Lyon I, France, (2013).
- [7] Debouttière Pierre-Jean. *Elaboration de nanoparticules d'or fonctionnalisées pour la détection et l'imagerie biologiques*. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, France, 165, (2007).
- [8] Adabo Ali Houmed. *Greffage chimique et électrochimique de nanoparticules d'or: vers des capteurs plus sensibles*. Thèse Doctorat Université de Franche-Comté, , 131, (2014).
- [9] Bouzar Abdelbasset. *Synthèse de nanoparticules d'or et leur d'or et leur caractérisation par granulométrie Laser*. Mémoire de Master d'université de Tlemcen, p , 44, (2017).
- [10] Mischler, Sylvain. *La chimie click pour la conception de nanoparticules d'or liquides-cristallines*, Thèse Doctorat. Université de Neuchâtel. France, (2012).
- [11] Bokseveld, M Maxime. *Elaboration et caractérisation de nanoparticules hybrides pour la microscopie multiphotonique et la thérapie ciblée du cancer* . Thèse Doctorat Université de Lyon, 272, (2016).
- [12] Abécassis, Benjamin. *Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or*. Thèse Doctorat, Ecole Polytechnique, p189, (2008).
- [13] Zaarour, Lama. *Fabrication thermo activée de nanoparticules hybrides : vers l'imagerie photothermique à l'échelle nanométrique*, Thèse Doctorat Université de Troyes, p137, (2014).
- [14] Senoudi Assia. R. *Etude des propriétés optiques des nanostructures métalliques par la méthode des éléments finies*. Thèse Doctorat. Université de Tlemcen, (2010).
- [15] Delphine Manchon. *Réponse optique de nano-objets uniques anisotropes : de l'or aux métaux de Transition*. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard -Lyon I, (2012).

- [16] https://fr.wikipedia.org/wiki/Coupe_de_Lycurgue
- [17] C.F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by small particles*. Wiley. (1983).
- [18] J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*. 3^{ième} édition. John Wiley, (1999).
- [19] Adrien Lalis. *Optimisation thermique de nanostructures plasmoniques, conception modélisation et caractérisation*. Thèse de Doctorat. Université Pierre-Marie Curie, (2017).
- [20] Centre international de Recherche sur le Cancer. *Dernières données mondiales sur le cancer : le fardeau du cancer atteint 18,1 millions de nouveaux cas et 9,6 millions de décès par cancer en 2018*, 3, (2018).
- [21] Guillaume Baffou. *Gold nanoparticles as nanosources of heat. Focus, Photonic devices and applications, photoniques*. Special EOS issues 2. <https://www.photoniques.com>
- [22] Marvin J. Weber. *Handbook of optical materials, Laser and Optical Science and Technology Series*. The CRC Press, (2003).
- [23] Claverie, Fanny. *Développement et applications d'un système laser femtoseconde infra-rouge basse énergie et haute cadence de tir pour l'analyse d'éléments trace dans les solides par couplage ablation laser / ICPMS*. Thèse de Doctorat, Univ. Pau et des Pays de l'Adour, France. p309, (2009).
- [24] Guillermin, Matthieu. *Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés*. Thèse de Doctorat. Univ. Jean Monnet de Saint-Etienne, France, 258, (2009).
- [25] Rullière Claude. *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*. Seconde édition Springer Science, (2005).
- [26] Kannatey-Asibu Elijah. *Principles of Laser. Materials processing*. Wiley publication, (2009).
- [27] Razvan Dabu. *Femtosecond Laser Pulses Amplification in Crystals*. *Crystals Review*, 9, 347, (2019).
- [28] Forget, Sébastien. *Cours complet, les lasers et leurs applications*. Université Paris-Nord 13. http://www-lpl.univ-paris13.fr/pon/lumen/documents/Cours_complet.pdf
- [29] O. Uteza and al. *Chaînes laser intenses à contraste élevé par amplification directe dans un milieu gazeux à excimères*. *J. Phys. IV France* 138 21–33, (2006).
- [30] Deblois, Simon. *Description analytique des impulsions émises par un laser femtoseconde*. Mémoire d'université Laval, France, p140, (1999).
- [31] Ouis Chouaib Boumediene, Abdelmoula Ahmed. *Méthodes de caractérisation des impulsions ultra-brèves*. Mémoire de Maitrise en Télécommunications. Option : Photonique et Réseaux Optiques de Télécommunications. Univ. Tlemcen, (2016).

- [32] Baffou Guillaume, Rigneault Hervé. *Femtosecond pulsed optical heating of gold nanoparticles*. Physical Review B 84, 035415, (2011).
- [33] Derrien T. JY., Sarnet T., Sentis M., Itina T. E. *Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interactions*. J. Optoelectronics and advanced 12, (3), 610 – 615, (2010).
- [34] Ekici O., Harrison R K, Durr N J., Eversole D S., Lee M. and Ben-Yakar1 A. *Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses*. J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 185501 (11pp), (2008).
- [35] Letfullin Renat R., George Thomas F., Duree Galen C. and Bollinger Brett M. *Ultrashort Laser Pulse Heating of Nanoparticles: Comparison of Theoretical Approaches*. Hindawi Publishing Corporation. Advances in Optical Technologies, Article ID 251718, 8p, (2008).
- [36] Anisimov S. I., B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*. Soviet Physics JETP, 39, 375–377, (1974).
- [37] Majchrzak Ewa, Dziatkiewicz Jolanta. *Analysis of ultra short laser pulse interactions with metal films, using a two temperature model*. Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics, 14(2), 31-39, (2015).
- [38] Xinwei Wang, Xianfan Xu, *Thermo elastic wave in metal induced by ultrafast laser pulses*. Journal of Thermal Stresses, 25:457-473, (2002).
- [39] Jing Huang, Kapil Baheti, J. K. Chen, Yuwen Zhang. *An axisymmetric model for solid-liquid-vapor change in thin metal films induced by an ultrashort laser pulse*. Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT), 2, 013005, (2011).
- [40] Dagallier Adrien. *Dynamique de nano bulles et nano plasmas générés autour de nanoparticules plasmoniques irradiées par impulsions ultracourtes*. Mémoire de maitrise Es Sciences appliquées, Ecole polytechnique de Montréal, (2016).
- [41] Jaan Kiusalaas. *Numerical Methods in Engineering with Python 3*. Cambridge University Press. (2013).

Annexe 1

#Programme Python : sections optiques d'une nanoparticule d'or de rayon R

```
from math import *
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#fichier de sortie
out='test.dat'
Fichier=open("out","w")

# les données
n=900
wp=9.03
epsDc=9.8
epsm=1.77
Ac=0.25
D=60.
rayon=D/2.
vp=3*np.pi*rayon**3/4
gamma=70+Ac*1844/D
gamma=gamma*1e-3

#initialisation des tableaux
Aext=[0 for i in range(0,n)]
Aabs=[0 for i in range(0,n)]
Adif=[0 for i in range(0,n)]
eps1=[0 for i in range(0,n)]
eps2=[0 for i in range(0,n)]
landa=[0 for i in range(0,n)]
```

```

w=[0 for i in range(0,n)]

w[0]=2.

for i in range (1,n):

    w[i]= w[i-1]+0.001

for i in range (0,n):

    landa[i]=1235./w[i]

for i in range (0,n):

    eps1[i]=epsDc-(wp/w[i])**2

    eps2[i]=wp**2*gamma/w[i]**3

    Aext[i]=18*np.pi*vp/landa[i]*epsm**(3/2)*eps2[i]/((eps1[i]+2*epsm)**2+eps2[i]**2)

    Adif[i]=(3*vp)**2/(6*np.pi)*(2*np.pi/landa[i])**4*epsm**2*((eps1[i]-
epsm)**2+(eps2[i])**2)/((eps1[i]+2*epsm)**2+eps2[i]**2)

    Aabs[i]=Aext[i]-Adif[i]

for i in range (0,n):

    Fichier.write("%s  %s  %s  %s\n" % (landa[i], Aext[i], Aabs[i],Adif[i]))

Fichier.close()

# le tracé de graphe des Sections efficaces

plt.plot(landa,Aext, "r-", label="Aext")

plt.plot(landa,Adif, "b-", label="Adif")

plt.plot(landa,Aabs, "g-", label="Aabs")

plt.legend()

plt.title("Sections efficaces")

plt.xlabel("Longueur d'onde (nm) ")

plt.ylabel('A (nm^2)')

plt.show()

# FIN programme

```

Annexe 2

Dérivation de l'équation 2.10

$$Et = \sum_{k=0}^{N-1} e^{-ik\omega t}$$

On développe la sommation, ce qui donne ;

$$S = 1 + e^{-i\omega t} + e^{-2i\omega t} + \dots + e^{-(N-1)i\omega t}$$

Comme toute suite géométrique sa somme est :

$$S = 1^{\text{er}} \text{ terme} \times \frac{(1 - q^{\text{nbr de termes}})}{(1 - q)} \text{ avec } q \text{ la raison de la suite}$$

Le premier terme de la suite ci-dessus est =1 et $q = e^{-i\omega t}$, par conséquent :

$$S = 1 \times \frac{(1 - e^{-iN\omega t})}{1 - e^{-i\omega t}}$$

Donc :

$$Et = \frac{1 - e^{-iN\omega t}}{1 - e^{-i\omega t}}$$

On sait que :

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$$

Alors :

$$Et = \frac{1 - [\cos(N\omega t) - i \sin(N\omega t)]}{1 - [\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)]}$$

$$Et = \frac{1 - \cos(N\omega t) + i \sin(N\omega t)}{1 - \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)}$$

L'intensité $I(t) = Et \times Et^* = |Et|^2$

$$|Et|^2 = \frac{[1 - \cos(N\omega t)]^2 + [\sin(N\omega t)]^2}{[1 - \cos(\omega t)]^2 + [\sin(\omega t)]^2}$$

$$|Et|^2 = \frac{1 + \cos^2(N\omega t) - 2 \cos(N\omega t) + \sin^2(N\omega t)}{1 + \cos^2(\omega t) - 2 \cos(\omega t) + \sin^2(\omega t)}$$

$$|Et|^2 = \frac{2 - 2 \cos(N\omega t)}{2 - 2 \cos(\omega t)}$$

$$|Et|^2 = \frac{2[1 - \cos(N\omega t)]}{2[1 - \cos(\omega t)]}$$

$$|Et|^2 = \frac{\sin^2(\frac{N\omega t}{2})}{\sin^2(\frac{\omega t}{2})}$$

$$|Et|^2 = \frac{1 - \cos^2(\frac{N\omega t}{2})}{1 - \cos^2(\frac{\omega t}{2})}$$

Annexe 3

```
# Programme Python : Tracé d'un peigne ou train d'impulsions ultracourtes

import numpy as np

import matplotlib.pyplot as plt

fr=15.e8 # cadence ou fréquence

omega=fr*2*np.pi

N1=5 # nombres de phases synchrones

N2=15

s1='test1.dat' # fichier de sortie

Fichier=open("s1","w")

y1 = lambda x: (np.sin((N1)*omega*x/2))**2/(np.sin(omega*x/2))**2

y2 = lambda x: (np.sin((N2)*omega*x/2))**2/(np.sin(omega*x/2))**2

t = np.arange(0, 300, 0.1) # commande de partage (debut, fin, pas) # intervalle de temps

t=t*1.e-9

for i in range (0,len(t)):

    Fichier.write("%f %s %s\n" % (t[i]*1e9, y1(t[i]),y2(t[i])))

Fichier.close()

plt.plot(t*1.e9,y1(t), "r-", label="y1")

plt.plot(t*1.e9,y2(t), "b-", label="y2")

plt.legend()

plt.title('Tracé ')

plt.xlabel('t ns')

plt.ylabel(' fonction ')

plt.legend(['f(t)', 'g(t)'],loc='best')

plt.show()

# Fin programme
```

Annexe 4

#Programme Python : impulsion Gaussienne et Lorentzienne ultra courte

```
from math import *
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#fichier de sortie
out1='test1.dat'
Fichier=open("out1","w")

# données
n=20001, t0= 100. , h=0.1

pG=[0 for i in range(0,n)] # initialisation tableau gaussienne
pL=[0 for i in range(0,n)] # initialisation tableau lorentzienne
t=[0 for i in range(0,n)] # temps

for i in range (0,n):
    t[i]=-1000+h*i
    pG[i]= exp(-(t[i]/t0)**2/2)
    pL[i]= 1/(1 + (t[i]/t0)**2)

for i in range (0,n):
    Fichier.write("%f %s %s\n" % (t[i], pG[i], pL[i]))

Fichier.close()

# tracé de graphe d'une pulse
plt.plot(t, pG, "r-", label="pG")
plt.plot(t, pL, "b-", label="pL")
plt.legend()
plt.title("Pulse ")
plt.xlabel("Temps (fs) ")
plt.ylabel("intensité ")
plt.show()

# FIN programme
```

Annexe 5

```
! CODE Fortran 90
!-----
program principal
! Programme Two model temperatures interaction femtosecondes laser gold nanoparticle
! année 2020 Master physique des plasmas
! x vecteur temps à une dimension
! Y vecteur températures électrons et lattice Te et TL, à deux dimensions
! conditions initiales x(0)=0, Y(0,0)=(300,300).
! n : nombre d'itérations temporel
! h le pas de la subdivision temporel
! subroutine runge_Kutta schéma de RK4
! subroutine F: fonction second membre couplée
real, dimension (0 :20000) ::x
real, dimension(1:2):: Y=(/300., 300./)
integer, parameter :: n=10000
double precision, parameter:: h=0.01e-12
open(unit=7,file='Out', status='unknown' )
x(0)=0.
write(7,*)x(0),Y(1),Y(2)
call Runge_Kutta (n,h)
end program principal
!*****
subroutine Runge_Kutta (n, h)
implicit none
intent(in)::n, h
real, dimension(1:2):: Y=(/300., 300./)
double precision, dimension(1:2):: t1
integer::n,k
double precision, dimension(1:2):: K1,K2,K3,K4,res
```

```

double precision, dimension(20000) ::x
double precision::h
! blank image voir algorithme RK4
|*****|
subroutine F(res,t,t1)
! t variable temps
!t1 tableau temperatures Te et TL
! f1, f2 fonctions second membre TTM
implicit none
intent(in)::t,t1
intent(out)::res
double precision, dimension(1:2)::t1, res
double precision::t, f1,f2
double precision , parameter:: g=2.2e16      ! facteur de couplage
double precision:: Taux=250e-15             ! durée de l'impulsion
double precision, parameter:: Aabs=9486.3e-18 ! section optique absorption
double precision:: rhogold=19.3e3           !densité de l'Or
double precision:: R=20e-9                  !rayon nanoparticule
double precision:: Fpulse= 5                ! Fluence laser femto
double precision :: Vp, Sp ,Ce, CL, pi
double precision :: Eabs
double precision:: S
pi=4.*atan(1.)
Vp=3.*pi*R**3./4.      ! volume nano
Sp=4.*pi*R**2         ! surface nano
Eabs=Aabs*Fpulse
S=exp(-4.*log(2.)*(t-2*taux)**2/taux**2) ! profil impulsion gaussien
Ce=70.*t1(1)          ! chaleur thermique électrons
CL=109.579+0.128*t1(2)-3.4e-4*t1(2)**2+5.24e-7*t1(2)**3-3.93e-10*t1(2)**4+1.17e-13*t1(2)**5
CL=rhogold*CL         ! chaleur thermique lattice
f1= g*(t1(2)-t1(1))+Eabs*S/(Vp*taux)    !
f1=f1/Ce                !

```

```
f2=g*(t1(1)-t1(2))
```

```
f2=f2/CL
```

```
!f2=g/Cl*(t1(1)-t1(2))-Qw/(Vp*Cl)
```

```
res=(/f1,f2/)
```

```
end subroutine
```


Résumé

Dans ce mémoire, on propose d'étudier la dynamique thermique au sein d'une nanoparticule d'or suite à son interaction avec un laser femtosecondes. La nanoparticule est considérée comme composé de sous-systèmes distincts, électrons et phonons en interaction. L'énergie des photons lumineux émis par un laser d'impulsions ultra brèves est absorbée par les électrons libres du métal, ensuite transférée au réseau à travers d'ondes phononiques. Les températures électroniques et du réseau s'équilibrent en quelques dizaines de picosecondes. Pour comprendre la dynamique d'échauffement et de refroidissement d'une nanoparticule d'or sphérique, nous proposons d'utiliser le modèle à deux températures qui est constitué de deux équations de diffusion, différentielles couplées et décrivant un état de non-équilibre entre les électrons et le réseau. La résolution numérique du problème différentiel couplé est faite à partir de l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4.

Mots clés : nanoparticule d'or, laser femtoseconde, TTM, algorithme de Runge Kutta4.

ملخص

في هذه المذكرة، نقترح دراسة الديناميك الحرارية داخل جسيمات الذهب النانوية بعد تفاعلها مع ليزر الفيمتو ثانية. تعتبر الجسيمات النانوية مكونة من أنظمة فرعية متفرقة، الإلكترونات والفونونات التي تتفاعل مع بعضها. يتم امتصاص طاقة الفوتونات الضوئية المنبعثة من ليزر نبضي قصير للغاية من طرف الإلكترونات الحرة للمعدن، ثم يتم نقلها إلى الشبكة من خلال الموجات الصوتية. تتم موازنة درجات الحرارة الإلكترونية والشبكة في بضع عشرات من البيكو ثانية. لفهم ديناميكية التسخين والتبريد لجسيمات الذهب النانوية الكروية، نقترح استخدام نموذج درجتي الحرارة الذي يتكون من معادلتين من الانتشار، مقترنة، التي تصف حالة عدم التوازن بين الإلكترونات والشبكة. الحل الرقمي للمشكلة يكون بواسطة خوارزمية "رانج كوتا" من الدرجة الرابعة.

الكلمات المفتاحية: جسيمات الذهب النانوية، ليزر الفيمتو ثانية، خوارزمية "رانج كوتا" من الدرجة الرابعة، نموذج درجتي الحرارة الذي يتكون من معادلتين للانتشار.

Abstract

In this dissertation, we propose to study the thermal dynamics within a gold nanoparticle following its interaction with a femtosecond laser. The nanoparticle is considered composed of distinct subsystems, interacting electrons and phonons. The energy of light photons emitted by an ultra-short pulse laser is absorbed by the free electrons of the metal, then transferred to the lattice through phononic waves. The electronic and phononic temperatures are balanced in a few tens of picoseconds. To understand the dynamics of heating and cooling of a spherical gold nanoparticle, we propose to use the model of two temperatures which consists of two equations of diffusion, coupled differentials describing the state of non-equilibrium between the electrons and the lattice. The numerical resolution of the coupled differential problem is made from the 4th order Runge-Kutta algorithm.

Keywords: gold nanoparticle, femtosecond laser, TTM, Runge Kutta4 algorithm.