



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

**Mlle BOUDOUR FAIZA**

Sur le thème

---

## **Réponse Optique de Nanoparticules d'Or de Forme Sphéroïde**

---

Soutenu publiquement le 18 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme DIAF Nadia	Maitre Assistante (A)	Université de Tlemcen	Présidente
Mme SENOUDI Assia Rachida	Maître de Conférences (A)	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme MAMOUN Souheyla	Maître de Conférences (B)	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

*Les grandes choses ont quelquefois de petits commencements*

*Proverbe danois 1835*

## *Remerciements*

Je remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et terminer ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, Madame **SENOUDI Assia Rachida** maître de Conférences A au département A, pour la manière dont elle a encadrée mes travaux (sans aucun doute c'est elle qui me correspondait le mieux) avec une bonne humeur, une rigueur scientifique et un enthousiasme. J'ai eu beaucoup de chance de travailler avec elle. Je lui suis sincèrement reconnaissante pour son soutien constant et pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Sa disponibilité, sa modestie et ses compétences m'ont été très précieuses.

Mes sincères remerciements vont également aux membres de jury, Dr **MERAD née MAMOUN Souheyla** et Dr **Diaf Nadia** enseignantes au département de Physique Faculté des Sciences, d'avoir consacré leur temps pour examiner mon travail et d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs intervenants de la faculté des Science et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant ma recherche.

Je remercie mes très chers parents, **HOCINE** et **KHALIDA**, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie ma sœur **HADJIRA**, mes frères **SAMIR** et **AIMEN**, ma nièce **RITADJE**, mon beau frère **MUSTAPAHA**, ma belle sœur **IKRAM** et ma cousine **FATIMA** pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie mes amis **BOUHAFS Imane**, **NOUAR Soumia** et **BEKHETI Hassiba** qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

À toutes ces personnes, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

## Table de matière :

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules d'Or</b> .....	3
I. Introduction.....	4
II. Présentation des nanoparticules.....	4
III. Type de nanoparticules.....	6
IV. Les Nanoparticules d'or .....	7
IV.1 Propriétés des nanoparticules d'Or.....	7
IV.2 Formes des nanoparticules d'Au .....	9
IV.3 Méthodes de Synthèse des nanoparticules d'Au.....	9
V. Domaines d'applications des nanoparticules d'Au.....	11
V.1 Applications biomédicales des nanoparticules.....	11
V.1.1 Fonctionnalisation : NP_Au pour le relargage contrôlé de médicaments.....	11
V.1.2 Applications dans le domaine thermique, Traitement du cancer .....	12
V.2. Application dans le domaine de la chimie .....	13
V.2.1. Agent Nano Catalyseur .....	13
V.3. Applications dans le domaine de l'optique .....	14
V.3.1. Coloration du verre ou d'autres matériaux .....	14
V.3.2 Biocapteurs .....	14
V.4. Applications dans le domaine électronique.....	14
V.4.1. Nanoélectronique.....	14
V.4.2. Utilisation pour connecter aux réseaux .....	14
V. 5. Applications dans le domaine Energétique, Cellules photovoltaïques.....	15
VI. Conclusion du chapitre 1.....	16
<b>Chapitre II : Propriétés Optiques des nanoparticules d'or</b> .....	17
I. Introduction .....	18
II. Propriétés électroniques du métal Au .....	19
III. Propriétés optiques des métaux nobles : Etat Massif .....	20
III.1 Constantes optiques : fonction diélectrique .....	20
III.2 Modèle de Drude .....	21
III.3 Contribution interbandes .....	22
IV. Propriétés optiques d'une nanoparticule d'Au .....	26
IV.1 Confinement diélectrique.....	26
IV.2 Fonction diélectrique d'une Nanoparticule d'or.....	26
V. Sections optiques d'une nanoparticule d'Au .....	28
VI. Approximation dipolaire ou quasi-statique .....	29
VI.1 Cas d'une nanoparticule de forme sphérique .....	29
VI.2 Cas d'une nanoparticule de forme sphéroïdale.....	33
VII. Conclusion du chapitre 2.....	35
<b>Chapitre III : Résultats de la simulation numérique : Calcul des sections optiques d'une nanoparticule d'or sphéroïdale</b> .....	36
I. Programme Python .....	37
II. Spectres d'extinction d'une nano-sphère d'or .....	38

III.	Spectres d'extinction d'une nanoparticule sphéroïde de type oblate.....	39
IV.	Spectres d'extinction d'une nanoparticule sphéroïde de type Prolate .....	40
V.	Effet du diamètre sur une nanoparticule Sphérique .....	41
VI.	Effet du rapport $\eta=a/c$ sur une nanoparticule Prolate .....	42
VII.	Effet du milieu extérieur .....	43
	V II.1 Effet du milieu extérieur pour une nano sphère .....	44
	V II.2 Effet du milieu extérieur pour une nanoparticule Prolate .....	45
VIII.	Conclusion du chapitre 3.....	46
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>
	<b>Bibliographie</b>	

# *Introduction Générale*

Les nanoparticules quelque soit leur type forment une nouvelle génération de matériaux qui en raison de leurs propriétés extraordinaires récemment découvertes, offrent une gamme d'applications dans différents domaines, entre autres la physique, la chimie, la biologie, la médecine, le traitement de cancer et l'industrie pharmaceutique.

Le préfixe « nano » signifie très petit en grec, il définit un intervalle de dimension entre 01 et plusieurs centaines de  $10^{-9}$  mètres. L'intérêt croissant pour ces systèmes est dû à certaines propriétés physiques et chimiques apparaissant à cette échelle et qui sont totalement différentes des propriétés du même matériau dans son état massif. De nombreux efforts ont été consacrés au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse ce qui a permis d'obtenir des nano-objets de tailles et de formes contrôlées, de connaître les conditions préalables à leur organisation et d'étudier leurs comportements intrinsèque et collectif.

Il existe différents types de nanoparticules, métalliques, semi-conductrices, magnétiques ect..., cependant les nanoparticules métalliques surtout l'or, sont devenues un sujet de grand intérêt scientifique depuis cette dernière décennie car elles possèdent un rapport volume/surface élevé et des propriétés optiques et thermiques remarquables. Ces propriétés liées au phénomène de résonance plasmonique sont devenues la clef majeure des différentes applications scientifiques.

Le plasmon de résonance de surface (RPS) est un mode excité dans une petite particule métallique de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière, où les électrons libres subissent un mouvement oscillatoire collectif. Cette RPS est une conséquence du confinement spatial et elle a pour conséquence une exaltation du champ électrique local, phénomène inexistant dans le métal solide.

De plus, plusieurs études récentes ont montré que lorsque les nanoparticules métalliques sont placées dans un milieu diélectrique, elles possèdent la capacité de diffuser et d'absorber la puissance portée par une onde lumineuse incidente. Cette réponse optique s'illustre comme une résonance et dépend de la géométrie de la nanoparticule, du milieu environnant et d'autres facteurs. Chaque forme de nanoparticules possède une réponse optique différente.

Il existe plusieurs méthodes analytiques et numériques pour calculer la réponse optique en étudiant la diffusion de la lumière par ces nanoparticules métalliques. La théorie de Mie permet de résoudre ce problème lorsque l'objet est de forme sphérique mais elle nécessite l'utilisation de fonctions mathématiques spéciales. Etant donné que la dimension de la particule est très inférieure à la longueur d'onde incidente, on peut aussi utiliser l'approximation quasi-statique qui suppose que la

particule se comporte comme un dipôle électrique. Ce modèle est plus simple et donne autant d'informations que possible sur les spectres optiques.

De plus, la réponse optique dépend de deux quantités la permittivité du métal à l'échelle nanométrique et la permittivité du milieu extérieur. Pour cela une première étape essentielle dans le calcul est de déterminer la fonction diélectrique de la nanoparticule d'Or.

Dans ce travail de mémoire, on s'intéresse à l'étude de la diffusion de la lumière par des nanoparticules d'or de forme sphéroïdale : sphère, oblate et prolata. Nous avons utilisé l'approximation quasi-statique ou dipolaire pour calculer la réponse optique à partir de la polarisabilité de la nanoparticule.

Ce travail se divise en trois chapitres :

Dans le chapitre 1, nous avons donné des généralités sur les nanoparticules et particulièrement celles de type métallique, leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que les différentes formes géométriques existantes. Nous avons montré avec des illustrations graphiques comment les nanoparticules d'or sont fonctionnalisées pour la médecine. Nous avons aussi cité les différents domaines d'applications de ces nanoparticules.

Dans le second chapitre, nous avons cité les propriétés optiques de l'or à l'état massif à travers sa permittivité complexe en utilisant le modèle de Drude qui est très approprié pour décrire le comportement des électrons libres. Ensuite, en tenant compte du confinement et des collisions des électrons libres avec l'interface métallique, nous avons donné l'expression de la fonction diélectrique à l'état nanométrique. Nous avons écrit un programme en langage Python qui calcule la permittivité de l'or dans son état massif (aussi à l'échelle nanométrique), nous avons tracé la partie réelle et imaginaire de la permittivité du métal en fonction de la longueur d'onde incidente et nous avons porté aussi sur le même graphe les valeurs expérimentales pour une comparaison.

Dans la seconde section du même chapitre, nous avons montré comment calculé les différentes sections optiques en utilisant l'approximation quasi-statique ou dipolaire sachant que ce modèle est valable dans le cas où la dimension de la nanoparticule est inférieure à la longueur d'onde incidente (c'est le cas des nanoparticules). Nous avons donné l'expression des différentes sections optiques d'une nanoparticule de forme sphéroïdale : sphère, oblate et prolata.

Dans le chapitre 3, nous avons écrit un programme en Python qui permet de calculer la réponse optique d'une nanoparticule d'or sphéroïdale placée dans un milieu diélectrique, en fonction de la longueur d'onde lumineuse selon les 03 axes principaux et selon une direction quelconque. Ensuite, nous avons étudié l'effet des paramètres géométrique et physique sur la résonance.

Enfin, nous avons fait une conclusion générale sur le travail réalisé et les résultats obtenus.

Chapitre 1 :

Généralités sur les nanoparticules d'Or



## I. Introduction

Les nanoparticules sont des matériaux des domaines scientifiques « nanosciences et nanotechnologies ». Elles offrent grâce à leurs propriétés extraordinaires, un ensemble d'applications dans plusieurs domaines. Nous allons dans ce chapitre présenter les nanoparticules et notamment ceux de type métallique, leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que les différentes applications dans quelques domaines de la physique, la médecine, l'optique et l'énergétique.

## II. Présentation des Nanoparticules

Une nanoparticule (NP) est constituée de quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes (Figure I.1), de dimension caractéristique inférieure à  $100 \text{ nm}^1$  (donc inférieures aux longueurs d'onde optiques). Elles se situent à l'intersection des échelles macroscopique (matériau massif) et moléculaire. La dimension d'une nanoparticule équivaut à 1/50000 ième l'épaisseur d'un cheveu humain.

Ces dimensions sont à l'origine de propriétés électroniques et optiques remarquables non observables dans les matériaux massifs.



**Figure I.1** Nanoparticule de forme sphérique.

Une des particularités à l'échelle nanométrique est que plus la taille de la NP diminue, plus le nombre d'atomes à la surface est grand par rapport au nombre d'atomes en volume. Pour illustrer ceci, nous allons estimer le rapport du nombre d'atomes sur la surface ( $N_{sur}$ ) sur le nombre d'atomes dans le volume ( $N_{vol}$ ) et ceci pour une nanoparticule d'or de forme sphérique et de rayon R. On pose les relations suivantes [1] :

$$N_{sur} = 4\pi R^2 \times 2r_s \times \rho_{Au} \times \frac{NA}{M_{Au}} \quad I.1$$

$$N_{vol} = \frac{4\pi R^3}{3} \times \rho_{Au} \times \frac{NA}{M_{Au}} \quad I.2$$

---

<sup>1</sup> Un nanomètre représente une unité de dimension et équivaut dans le système international de mesures à  $10^{-9}$  mètres.

## Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules d'Or

avec, la masse molaire  $M_{Au} = 196.97$  g/mol, la masse volumique  $\rho_{Au} = 19.3$  g/cm<sup>3</sup> et le nombre d'Avogadro  $N_A = 6.00225 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.

Dans la formule (I.2),  $r_s$  représente le rayon de Wigner-Seitz<sup>2</sup> qui est donné par la formule suivante :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad I.3$$

Tels que,  $n$  la densité des électrons libres dans le métal. Dans le cas de l'Au,  $n = 5.90 \cdot 10^{28}$  électrons/m<sup>3</sup> et le rayon  $r_s = 0.159$  nm.

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

$$\frac{N_{surf}}{N_{vol}} = \frac{6 r_s}{R} \quad I.4$$

Nous avons écrit un programme en langage Python qui permet de calculer le nombre d'atomes sur la surface d'une sphère de rayon R sur le nombre d'atomes en volume (Tableau I-1).

Tableau I-1 : **Programme Python pour le calcul du rapport  $N_{surf}/N_{vol}$**

```
#Code source python : Calcul du rapport nombre d'atomes sur la surface #d'une
sphère de rayon r sur #le nombre d'atomes en volume et le rapport
#
R=float(input("entrer le rayon de la nanoparticule d'Or"))
R=R*1.e-9
p=19.3e6
M=196.96
NA=6.0225*1.e23
rs=0.16e-9
N_vol=((4*np.pi*R**3)/3)*p*(NA/M)
N_sur=(4*np.pi*R**2)*(2*rs)*p*(NA/M)
e=N_sur/N_vol
print("N_sur= ",N_sur)
print("N_vol= ",N_vol)
print ('le rapport entre N_sur & N_vol ',e)

#autre formule
Nv=(R/rs)**3
print ("nvol=", N)
Ns=N*6*rs/R
print ("nsurf=", Ns)

print("rapport du nombre atomes en volume/ en surface=", Ns/Nv)
```

<sup>2</sup> Le rayon de Wigner Seitz définit en général (pour les métaux) comme étant le rayon d'une sphère de volume égal à celui d'un électron libre qu'il occupe dans un atome dans le métal massif.

**Tableau I.2 :** Rapport du nombre d'atomes à la surface sur le nombre d'atomes en volume pour une nanoparticule d'Or sphérique de rayon R.

R(nm)	$N_{surface}$ (atomes)	$N_{volume}$ (atomes)	$N_{surface} / N_{volume}$
0.2	9	2	4.799
0.5	59	30	1.919
1.0	247	237	0.959
1.5	834	533	0.639
2.0	949	1977	0.479
10.	23730	247197	0.095
20	94923	1977582	0.0479

Selon le tableau I.2, on peut observer que plus le rayon est petit, plus le nombre d'atomes à la surface est supérieur au nombre d'atomes en volume. Cela signifie que la majorité des atomes qui constituent la NP se trouve en surface. Cela donne à la nanoparticule *une surface d'échanges très importante* résultant dans ses propriétés physiques et chimiques particulièrement remarquables.

**Conclusion :** Plus les particules sont petites, plus le nombre d'atomes en surface augmente, plus la proportion des atomes sur les arêtes et sur les coins est grande, plus les nanoparticules deviennent réactifs. Cependant, ces propriétés peuvent entraîner des effets biologiques propres qui restent encore largement incompris si elles rentrent en contact avec un être vivant.

### III. Type de Nanoparticules

Les nanoparticules peuvent varier en forme, en composition chimique et par conséquent en propriétés physiques (électriques, magnétiques, thermiques...) et chimiques (catalytique, oxydation...). Il existe plusieurs types de nanoparticules :

- Métalliques, notamment les métaux nobles : Or, Argent, Cuivre, Platine
- Magnétiques ou ferromagnétiques : ces nanoparticules s'aimantent lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique externe. Ce magnétisme peut être inversé à certaines températures, cette commutation de l'aimantation d'une polarité à l'autre provoque une génération de chaleur qui est induite magnétiquement.
- Semi-conductrices, appelées aussi point quantiques.
- Lipidiques, polymériques, nanotubes de carbones ...etc.

Dans ce qui suit, nous allons uniquement focaliser sur les nanoparticules d'Or sujet de ce mémoire.

## IV. Les Nanoparticules d'or

### IV.1.1 Propriétés des nanoparticules d'Or

Parmi les métaux nobles, l'or de symbole chimique « **Au** » qui vient du mot latin Aurum, possède à l'état massif un ensemble de propriétés connus depuis des temps lointains, on cite :

- chimiquement stable, inerte,
- ne se détériore pas et résiste à l'oxydation,
- très réfléchissant,
- possède une température de fusion=1064.3°C,
- une température d'ébullition= 2857°C.



**Figure I.2** : pépites d'Or

Cependant dans *leur échelle nanométrique*, les nanoparticules d'Au (NP\_Au) sont peut-être les plus intéressantes et les plus remarquables, car elles possèdent un ensemble de propriétés telles que :

- **Propriétés optiques** : les particules métalliques notamment l'Or (Argent et Cuivre aussi), dans leur dimensions nanométriques peuvent absorber et diffuser de l'énergie photonique lorsqu'elles sont soumises à une onde lumineuse incidente et à des longueurs d'ondes fixes (plus de détails seront donnés dans le chapitre II) [2-4]. Cette réponse optique se trouve dans la bande de fréquences UV-visible (longueurs d'ondes comprise entre 100 et 1400 nm), cette gamme de fréquences est une fenêtre de transparence biologique dans laquelle la pénétration tissulaire est maximale et les dommages cellulaires limités.

En général, ces propriétés optiques dépendent d'un ensemble de paramètres, parmi eux on cite comme exemple, la forme ou la quantité de nanoparticules qui se trouvent placées dans un milieu diélectrique ou dans une solution colloïdale (Figure I.3).

- **Propriétés thermiques** : Sous l'action d'un laser lumineux à impulsions ultra courtes ou continu, la température au sein de la NP\_Au augmente rapidement faisant d'elle une nanosource thermique localisée et très énergétique [5].
- **Une bonne biocompatibilité** dans le domaine biomédical et biologique [6],
- **Absence de toxicité**,

- **Rapport surface/volume élevé**, ce qui signifie que la surface peut être très active chimiquement ; Si l'or est inerte à l'état massif, il peut devenir extrêmement réactif à l'échelle nanométrique [7].
- **Exaltation du champ électromagnétique** au voisinage de la surface de la NP\_Au, lorsque celle-ci est soumise à une onde lumineuse de longueur d'onde bien définie [8]. Ce phénomène appelé SERS (Surface enhanced Raman scattering) est appliqué pour améliorer l'effet Raman.

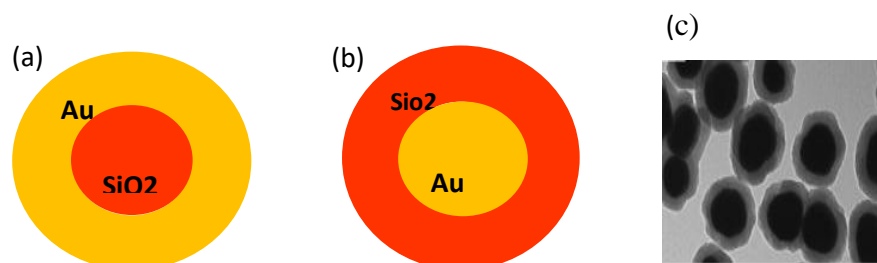


**Figure I.3 :** Changement de couleur de Solution contenant différentes fractions volumiques de nanoparticules d'Or, sous irradiation lumineuse [9]

Les nanoparticules d'Or sont :

- parfois enrobées d'une coquille de Silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui permet d'augmenter leur stabilité et leur dispersion.
- Dans d'autres cas, le cœur en  $\text{SiO}_2$  porte une couronne en Or (Figure I.4) afin d'être utilisée pour transmettre des fonctions optiques ou magnétiques ou catalytiques.

Ce type de nanoparticules coeur-enveloppe peut supporter simultanément des résonances électriques et magnétiques, démontrant des propriétés entièrement nouvelles par rapport aux nanoparticules métalliques nues.



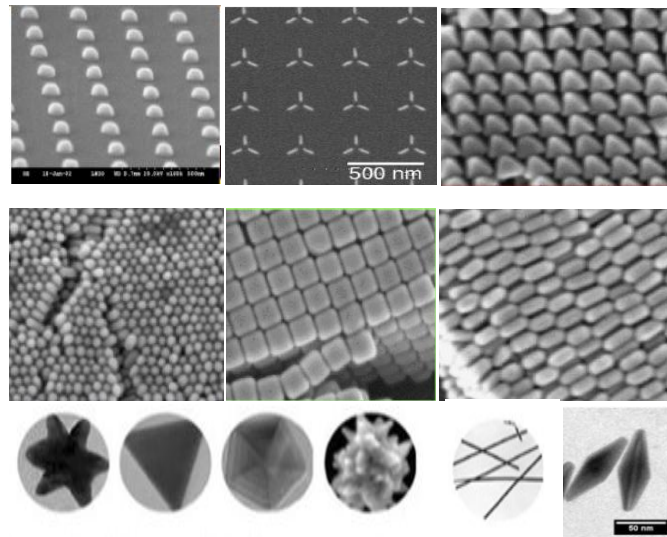
**Figure I.4 :** Schématisation d'un système coquille-Cœur : Particule de  $\text{SiO}_2$  enrobée d'une couche d'Or (a), Particule d'Or enrobée d'une couche  $\text{SiO}_2$  (b), (c) Image TEM de nanoparticules d'Or enrobées d'une couche  $\text{SiO}_2$  [10].

## IV.2 Formes des nanoparticules d'Au

Grace à la croissance et le développement des techniques d'élaboration et la détection optique, les nanoparticules d'Au peuvent posséder maintenant plusieurs formes géométriques selon le mode de synthèse utilisé pour les concevoir, elles sont de forme soit sphéroïde, bâtonnet, triangle ou étoile (Figure I.5), il existe d'autres géométries. Elles peuvent être soit :

- déposées sur un substrat diélectrique formant ainsi une configuration spatiale uniforme figée,
- auto-organisées en 3D,
- ou placées dans une solution liquide formant ce qu'on appelle une solution colloïdale.

Les formes des nanoparticules d'or et leur façon d'être assemblées ont un grand effet sur leurs propriétés optiques.



**Figure I.5 :** Formes de nanoparticules déposées sur substrat, auto-organisées en 3D et en solution (étoile, triangle, hexagonale, bâtonnet, sphéroïde) [11].

## IV.3 Méthodes de Synthèse des nanoparticules d'Au

Il existe plusieurs techniques pour élaborer des nanoparticules de type métallique. Pour concevoir des matériaux à l'échelle nanométrique (Figure I.6), on cite les deux classes de famille:

- procédé physique dit Bottom-Up (méthode montante),
- procédé chimique dit Top-Down (méthode descendante).

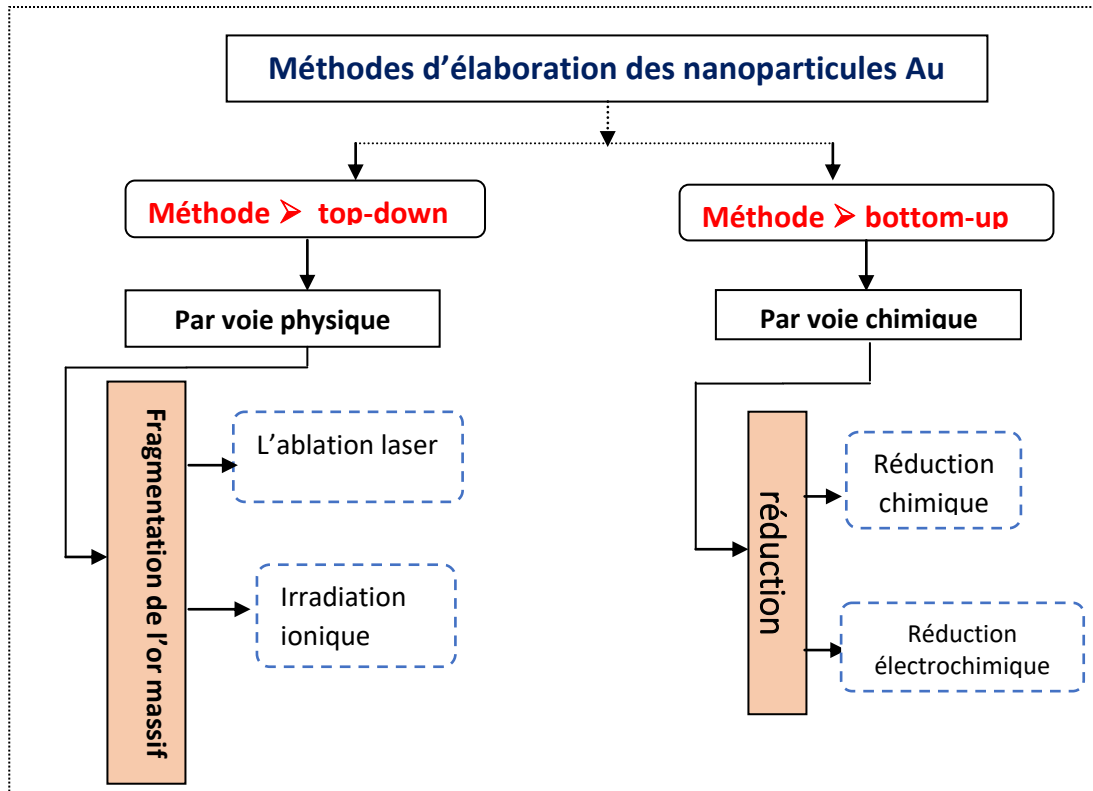


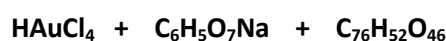
Figure I.6 : Procédés d'élaboration des nanoparticules d'Or.

- *Elaboration des nanoparticules par voie physique* : Le principe de l'élaboration est de fragmenter le métal en agrégats de particules, grâce à la technique d'ablation Laser ou pyrolyse Laser [12].
- *Elaboration des nanoparticules par voie chimique*: Le principe de l'élaboration est de concevoir des nanoparticules en assemblant des atomes d'Or issues de différentes sources. Ce type de méthode basée sur des protocoles chimiques, permet de contrôler la taille, la forme et la dispersion des nanoparticules [13]. 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.

**La réduction chimique** : La première synthèse contrôlée de colloïdes d'or a été réalisée en 1857 par Faraday [14] par réduction chimique. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et avec les principaux réactifs :

**Sel d'Or + Solvant + Réducteur + Agent stabilisant**

Le protocole de synthèse de Turkevich et Frens [15] qui est basé sur la réduction du Sel d'or permet d'obtenir une solution colloïdale de NP\_Au de forme ~ sphérique :



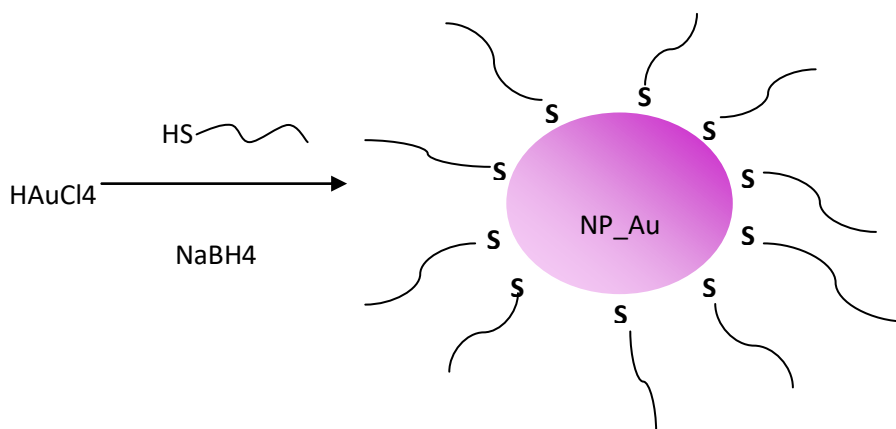
- $\text{HAuCl}_4$  : Tétrachloroaurate hydrogène ou Sel d'Or,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}$  : citrate de Sodium Agent réducteur,

- $C_{76}H_{52}O_{46}$  : acide tannique Agent stabilisant qui empêche l'agrégation des particules et contrôle le taux de croissance et la taille de la particule.

### V. Domaines d'applications des nanoparticules d'Au

#### V.1 Applications biomédicales des nanoparticules

Les NP\_Au peuvent être fonctionnalisées pour acquérir une fonction biologique [16]. Par conséquent la fonctionnalisation est un processus chimique qui permet de fournir à la NP\_Au une fonction spécifique à une application précise. La figure I.7 schématise le principe de la réaction chimique pour fonctionnaliser une NP\_Au en lui greffant des ligands attachés à des atomes de Souffre.



**Figure I.7 :** Réaction chimique pour fonctionnaliser une NP\_Au en lui greffant des ligands attachés à des atomes de Souffre.

$HAuCl_4$  : Tétrachloroaurate hydrogène ou Sel d'Or

Hs : sulfanyle ou Hydrure de soufre

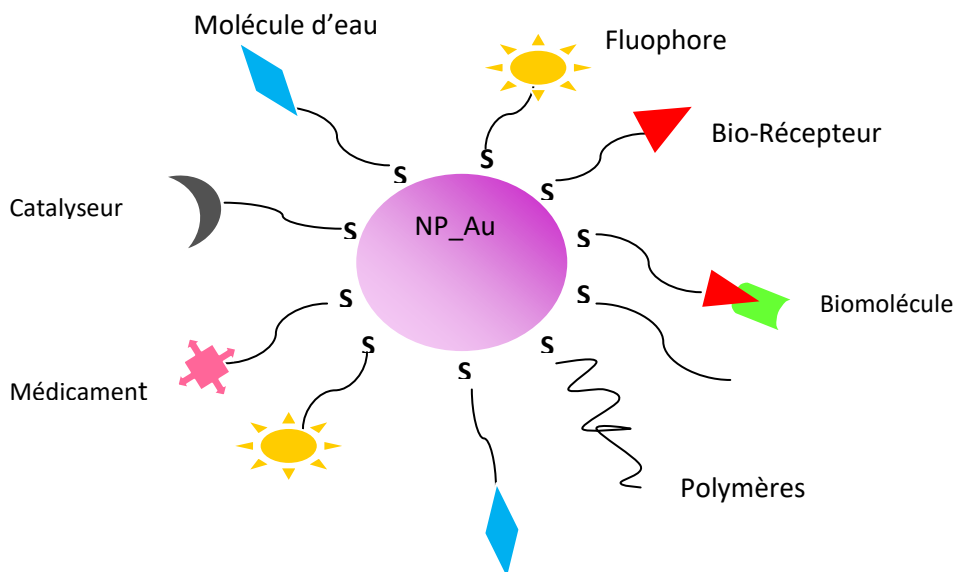
$NaBH_4$  : borohydrure de sodium.

##### V.1.1 Fonctionnalisation : NP\_Au pour le relargage contrôlé de médicaments

La recherche se tourne de plus en plus vers la médecine de précision, qui vise à personnaliser les traitements en utilisant entre autres, la thérapie ciblée grâce aux NP\_Au fonctionnalisées. Nous donnons sur la Figure I.8 les différentes fonctions attachées à une NP\_Au. Les médicaments anti-tumoraux et les antibiotiques sont les plus populaires pour la médication ciblée. Ce nouveau type de thérapie a pour objectif [17] :

- vectorisation du médicament et cibler la partie malade du corps humain,
- diminuer les effets secondaires des médicaments,
- éviter la dégradation du médicament dans les intestins.





**Figure 1.8 :** Fonctionnalisation en surface d'une nanoparticule d'Au qui devient Au@

De plus il est possible de suivre le cheminement du médicament en temps réel par microscopie à fluorescence et ceci en entourant les NP\_Au de deux couches :

- une couche de silice fluorescente qui jouera le rôle d'indicateur,
- d'une couche de polymère thermosensible dans laquelle le médicament peut être encapsulé.

On cite comme exemple de médication ciblée :

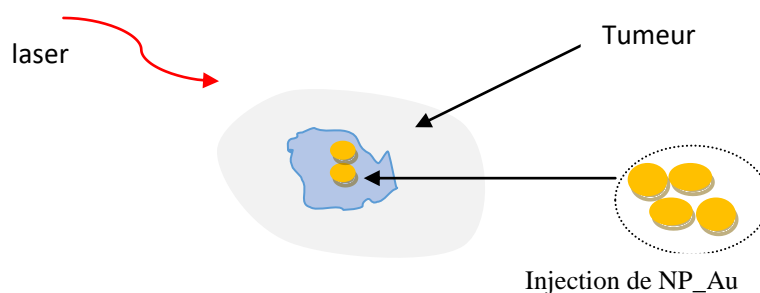
- Utilisation de l'Au@chitosan<sup>3</sup> pour l'administration de l'insuline orale et nasale.
- Utilisation de l'Au@PEG<sup>4</sup> pour le transport du facteur nécrosant les tumeurs (TNF en anglais pour tumor necrose factor) : le TNF est une protéine du système immunitaire permettant la destruction des cellules malignes.
- Utilisation des NP\_Au pour le traitement de l'arthrite rhumatoïde : la liaison de nanoparticule d'or au facteur de croissance de l'endothélium vasculaire (barrière cellulaire entre les tissus et le sang) conduit à une diminution de l'infiltration du macrophage (cellule immunitaire) et de l'inflammation [18].

<sup>3</sup> Le Chitosane est une molécule soustraite des crustacés, elle joue un rôle dans le traitement de Cancer et l'administration de l'insuline.

<sup>4</sup> PEG : polyéthylène glycol (polymère)

## V.1.2. Applications dans le domaine thermique, Traitement du cancer :

Le traitement du cancer est composé d'un ensemble de protocoles, y compris une intervention chirurgicale suivie d'une radiothérapie et d'une 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 NP\_Au. L'utilisation des NP\_Au dans le traitement des tumeurs a fait l'œuvre de nombreuses recherches [19]. Le principe consiste à injecter des nanoparticules d'or par voie intraveineuse du malade atteint (Figure I.9). Ces nanoparticules sont fonctionnalisées avec des substances pharmaceutiques qui reconnaissent les tumeurs (acide folique) et vont directement vers ces tumeurs. En irradiant la zone tumorale ciblée par un laser lumineux, ces nano sources vont absorber l'énergie photonique du laser ensuite la transformer *en chaleur suffisante* qui va diffuser vers l'extérieur de la zone tumorale et détruire les cellules malignes et les vaisseaux sanguins qui les entourent.

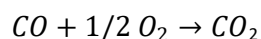


**Figure I.9 :** Illustration de Nanoparticules d'or injectées à l'intérieur d'une tumeur pour la thermo-thérapie contre le cancer.

## V.2. Application dans le domaine de la chimie :

### V.2.1. Agent Nano Catalyseur :

L'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> est une réaction simple qui s'effectue à une température supérieure à 1000°C en présence du cyclohexane (qui est un oxyde métallique). L'or s'avère être l'unique métal capable de catalyser cette réaction d'oxydation à température ambiante ou même plus basse. En 1987, l'équipe du Professeur Haruta au Japon a découvert que les NP\_Au supportées sur oxyde de titane présentent des propriétés catalytiques remarquables [20] dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de Carbone (CO) :



## V.3. Applications dans le domaine de l'optique :

### V.3.1. Coloration du verre ou d'autres matériaux :

L'incorporation de nanoparticules d'or dans le verre a été déjà utilisée dès le IV<sup>e</sup> siècle avant J.C., pour colorer des objets de décoration et depuis cette dernière décennie, on les trouve utilisées comme filtre de couleurs dans différents domaines (lentilles, peinture automobile).

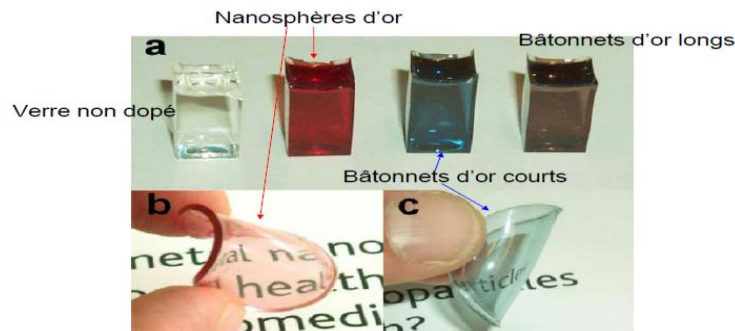


Figure I.10 : Filtrage de Couleur : application lentilles [21]

### V.3.2. Biocapteurs :

Les nanoparticules d'or sont des candidats très intéressants en tant que bio-détecteurs, conséquence à l'exaltation du champ électrique au voisinage de la NP\_Au pour une longueur d'onde bien déterminée. La position spectrale de cette résonance plasmonique est affectée par les modifications des distances entre particules d'où le déplacement spectral utilisé dans la détection [22].

## V.4. Applications dans le domaine électronique

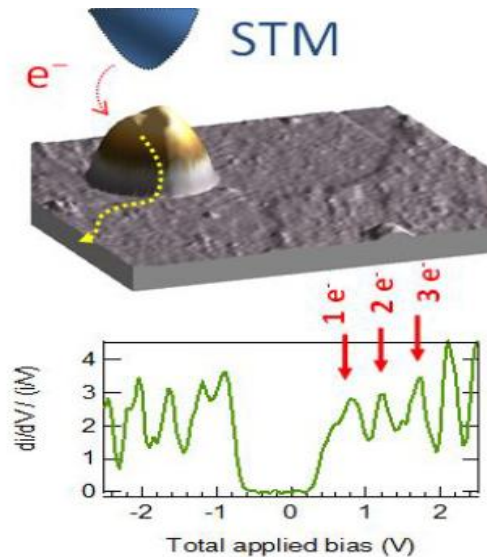
### V.4.1. Nanoélectronique :

L'or est reconnu en micro-électronique pour réaliser des contacts stables dans le temps et les nanoparticules d'or possèdent aujourd'hui un rôle dans la nanoélectronique où elles apparaissent comme les meilleurs conducteurs en termes de taille. Elles sont considérées comme des systèmes pour l'étude des phénomènes de transfert de charges électriques à des échelles nanométriques [23].

### V.4.2. Utilisation pour connecter aux réseaux :

Des réseaux de nanoparticules d'or peuvent être connectés entre elles pour former de nouveaux nanocomposites [23]. Les courants qui y sont véhiculés, adoptent de nouveaux comportements physiques. Ce sont des comportements quantiques dans lesquels ces particules se comportent comme des "nano-réservoirs" d'électrons, si petits qu'ils peuvent contrôler le flux d'électricité,

électron par électron. Ce phénomène est connu sous le nom de "blocage de Coulomb". Cette électronique a donc le courant le plus faible que l'on peut imaginer d'où une miniaturisation finale. La figure I.11 montre l'évolution de la conductance (la dérivée du courant) à travers une nanoparticule d'or [23].



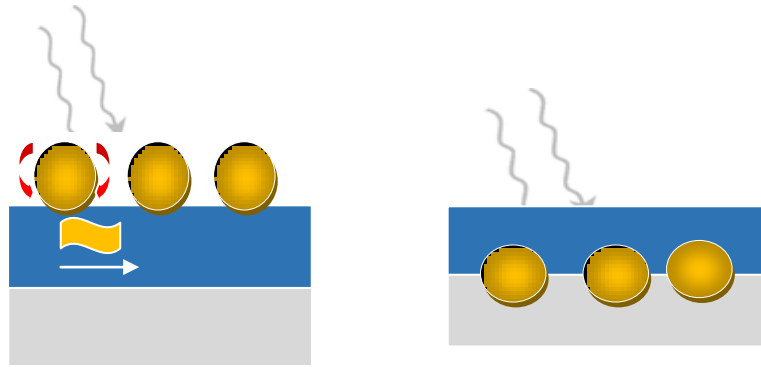
**Figure I.11 :** Image de microscopie STM d'une double jonction tunnel constituée d'un substrat de silicium, d'une couche moléculaire, d'une Nano\_Au et de la pointe d'un STM<sup>5</sup>. La conductance laisse voir les électrons traversant un à un ce dispositif et qui apparaissent comme des pics sur la courbe de la conductance [23].

L'objectif des chercheurs est de fabriquer un transistor à un seul électron, le courant sera constitué d'une succession d'électrons uniques traversant la nanoparticule l'un après l'autre en une seule file.

### V. 5. Applications dans le domaine Energétique, *Cellules photovoltaïques:*

Le plasmonique peut être utilisé dans le domaine de la production de l'électricité à partir de l'énergie solaire et essentiellement dans les cellules photovoltaïques [24]. La structure classique des cellules photovoltaïques peut supporter l'insertion de nanoparticules d'Or (Figure I.12), sur la couche absorbante de la cellule photovoltaïque ou à l'intérieur de la cellule, elles sont capables d'absorber beaucoup plus de lumière et accroître le rendement énergétique de la cellule solaire.

<sup>5</sup> STM : Le microscope à effet tunnel (en anglais, scanning tunneling)



**Figure I.12 :** Intégration du plasmonique dans les cellules solaires, transfert et confinement de l'énergie lumineuse dans la couche sous la nanoparticule d'Or.

### VI. Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons présenté les nanoparticules d'or, nous avons cité les différentes applications et potentialités que possèdent ces nano-objets dans différents domaines de la physique et la chimie. Ceci revient à deux facteurs, leur rapport surface/volume élevé, leur possibilité d'être fonctionnalisées et surtout essentiellement à cause de leurs propriétés optiques liées à l'interaction lumière matière à l'échelle nanométrique que nous allons expliquer dans le chapitre deux.

Chapitre II :

Propriétés Optiques des nanoparticules d'or

### I. Introduction du chapitre 2

Dans ce chapitre 2, nous allons donner en premier lieu les propriétés optiques du métal Or dans son état massif à travers sa fonction diélectrique. La permittivité diélectrique relative comprend deux contributions celle des électrons de conduction (libres) et celle des électrons liés. Nous allons à partir du modèle de Drude exprimé la contribution de la composante intrabandes des électrons libres.

Ensuite, nous allons modifier ce modèle pour tenir compte du confinement à l'échelle nanométrique.

Nous allons définir les différentes sections optiques, il existe deux méthodes de résolution :

- Analytique (ou numérique) grâce à la théorie de Mie, qui a pour principe de résoudre l'équation de Maxwell relative à la diffusion de la lumière par une particule sphérique.
- Utilisation de l'approximation quasi-statique (ou dipolaire), sachant qu'elle est valable dans le cas où la dimension de la particule est inférieure à la longueur d'onde incidente.

L'approximation dipolaire étant moins compliquée, nous allons l'utiliser dans notre travail pour calculer les sections optiques à partir de la polarisabilité de la nanoparticule. Nous allons donner les expressions relatives à une nanoparticule d'or de forme sphéroïdale : sphère, prolata et oblate.

Nous allons écrire un programme en langage Python pour calculer la fonction diélectrique complexe de la nanoparticule métallique et un second programme pour le calcul des sections optiques en fonction de la longueur d'onde incidente.

## II. Propriétés électroniques du métal Au

Avant de déterminer les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules de métaux nobles, il est nécessaire de passer en revue quelques caractéristiques de ces métaux à l'état massif.

L'or massif est un métal composé d'atomes avec une structure électronique donnée dans le tableau II.1. D'autres grandeurs telles que la densité d'électrons de conduction  $n$ , la masse optique ou effective des électrons  $m_{eff}$ , l'énergie de Fermi  $E_f$ , la vitesse de Fermi des électrons de conduction  $v_f$  et le libre parcours moyen  $\tilde{l}$ , sont rappelés dans le même le tableau II.1

**Tableau II.1:** Propriétés électroniques du métal Or (Au) [8] :

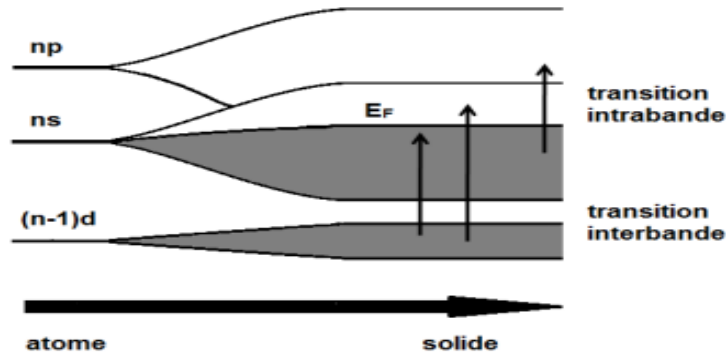
Métal	Au
Structure électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Densité d'électrons libres $n$ ( $\times 10^{28} m^{-3}$ )	5.90
Rapport masse effective sur la masse de l'électron $m_{eff}/m_e$	0.99
Energie de Fermi $E_F$ (eV)	5.53
vitesse de Fermi $v_F$ (nm/fs)	1.40
Libre parcours moyen $\tilde{l}$ (nm)	14.0

L'or possède une structure de bande composée d'un ensemble de cinq bandes de valence d mal dispersées et de la moitié de la bande s-p complète, appelée bande de conduction.

Généralement dans les métaux, les bandes électroniques associées aux électrons liés au noyau atomique se chevauchent avec la bande de conduction remplie d'électrons libres (la bande de conduction n'est généralement pas complètement remplie). Par conséquent, il existe des états libres dans la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi, qui est le dernier niveau rempli d'électrons. Le niveau de Fermi, d'énergie  $E_F$  désigne le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons de conduction à température nulle.

- une énergie minimale sera nécessaire pour produire la transition entre les électrons des bandes de valence vers la bande de conduction. On l'appelle énergie de seuil des transitions *interbandes*, notée  $E^{IB} = \hbar\omega_{ib}$ .
- Par contre, il suffit d'un photon d'énergie très faible pour les faire changer d'énergie au sein même de leur bande de conduction par un processus qualifié de transition *intra bande*.





**Figure II.1:** Représentation schématique de la transition de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles.

### III. Propriétés optiques des métaux nobles : Etat Massif

#### III.1 Constantes optiques : fonction diélectrique

Lorsqu'une onde plane se propage dans un matériau avec une fréquence  $\omega$ , l'ensemble des effets correspondant à l'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté  $\varepsilon(\omega)$ . Dans le cas d'un matériau métallique isotrope, la réponse optique est décrite par la grandeur suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (II.1)$$

$\varepsilon(\omega)$  est généralement une grandeur complexe dépendant de la pulsation du champ électromagnétique  $\omega$ . De manière équivalente pour l'indice de réfraction défini comme  $n^2 = \varepsilon$ , il s'écrit:

$$n = n_1 + i n_2 \quad (II.2)$$

Pour les métaux, la constante diélectrique tient en compte de :

- la composante intrabande qui concerne la contribution des électrons libres de conduction de la bande s-p.
- la composante interbandes qui concerne la contribution des électrons liés de la bande d.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) \quad (II.3)$$

**Dans ce qui suit, on cherche à connaître l'expression de  $\varepsilon^D(\omega)$  (intrabandes) et  $\varepsilon^{IB}(\omega)$  (interbandes). Le premier terme peut être exprimé par un simple modèle appelé modèle de Drude [8, 25].**

III.2 Modèle de Drude :

A partir du modèle de Drude, on peut déterminer la fonction diélectrique, qui s'exprime comme:

$$\epsilon^D(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{II.4})$$

Soumises à un champ électrique oscillant de la forme  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ , les charges vont se déplacer sous l'action d'une force électrique motrice. L'oscillation du champ provoque l'oscillation des électrons autour d'une position moyenne.

Soit  $\vec{r}$  le déplacement d'une charge par rapport à cette position et  $\vec{v}$  sa vitesse, l'équation du mouvement pour chaque électron libre de charge  $e$ , peut être obtenu à partir du principe fondamental de la dynamique:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma m_e \vec{v} + e \vec{E}(t) \quad (\text{II.5})$$

$\gamma = \tau^{-1}$  représente le taux de collision et  $\tau$  temps de relaxation électronique qui est égal à  $\hbar/\vartheta_f$ .

L'équation différentielle dans (II.5) possède comme solution, la grandeur suivante :

$$\vec{r}(t) = -\frac{e}{m_e \omega(\omega + i\gamma)} \vec{E}(t) \quad (\text{II.6})$$

Le déplacement des électrons crée une polarisation  $\vec{P}$  écrite comme suit :

$$\vec{P} = -n e \vec{r} \quad (\text{II.7})$$

$$\vec{P} = -\frac{n e^2}{m_e(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E} \quad (\text{II.8})$$

Si l'intensité du champ électrique n'est pas très forte, la polarisation et le champ électrique sont reliés par la susceptibilité électrique  $\chi_e$  :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (\text{II.9})$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide, elle a pour valeur égale à  $8.854187817 \cdot 10^{-12}$  F/m.

On rappelle que la susceptibilité d'un matériau se trouvant dans le vide, est définie par:

$$\chi_e = \epsilon^D - 1 \quad (\text{II.10})$$

Par conséquent, la polarisation (eq. II.9) du matériau est réécrite :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon^D - 1)\vec{E} \quad (\text{II.11})$$

Par identification entre les équations II. 8 et II.11, on trouve que :

$$\epsilon_0(\epsilon^D - 1) = - \frac{n e^2}{m_e(\omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (\text{II. 12})$$

On tire :

$$\epsilon^D = 1 - \frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e \omega(\omega + i\gamma)} \quad (\text{II. 13})$$

On peut poser :

$$\omega_p^2 = n e^2 / \epsilon_0 m_e \quad (\text{II. 14})$$

Par conséquent, la fonction diélectrique correspondant à la contribution des électrons de conduction est trouvée être :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (\text{II. 15})$$

Il apparaît dans le modèle de Drude, *une pulsation appelée fréquence plasma du métal massif* ou plasmon de volume (elle possède la même unité que la fréquence  $\omega$ ), dont l'expression est :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (\text{II. 16})$$

### III.3 Contribution interbandes :

Nous rappelons donc que la fonction diélectrique totale du métal massif  $\epsilon(\omega)$  s'écrit comme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{IB}(\omega) \quad (\text{II. 17})$$

Le modèle de Drude a permis de trouver l'expression de  $\epsilon^D(\omega)$  (Eq. II.15) mais uniquement un modèle quantique pourrait décrire correctement la contribution interbandes des métaux nobles.

Cependant on peut supposer que la constante diélectrique interbandes  $\epsilon^{IB}(\omega)$  est la somme d'un terme statique et d'un terme dépendant de la fréquence  $\omega$  :

$$\epsilon^{IB}(\omega) = \epsilon^{IB}(0) + \delta\epsilon^{IB}(\omega) \quad (\text{II. 18})$$

Le terme statique traduit la contribution des électrons liés (essentiellement les électrons de cœur de la bande d) à la constante diélectrique. Elle est nulle dans le cas du modèle de Drude où seuls les électrons de conduction sont considérés. Alors la fonction diélectrique totale devient :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \epsilon^{IB}(0) + \delta\epsilon^{IB}(\omega) \quad (\text{II. 19})$$

En posant :  $\epsilon_{DC} = \epsilon^{IB}(0) + 1$  comme étant la valeur de la constante diélectrique en régime statique (fréquence  $\omega = 0$ ), On trouve l'expression *du modèle de Drude modifié* :

## Chapitre II : Propriétés Optiques des nanoparticules d'or

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \delta\varepsilon^{IB}(\omega) \quad (\text{II. 20})$$

Finalement, nous aboutissons à un modèle de Drude modifié qui tient compte de :

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

Dans le domaine optique, les fréquences sont telles que  $\omega \gg \gamma$ , ce qui nous autorise à exprimer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique comme :

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{II. 21})$$

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \quad (\text{II. 22})$$

Ces équations représentent la fonction diélectrique du métal Or décrite par le modèle de Drude modifié. Les valeurs des paramètres  $\omega_p$  et de  $\varepsilon_{DC}$  et  $\gamma = 1/\tau$  utilisées dans ces relations sont reportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : paramètres optiques du métal Or massif [26]:

Métal	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\gamma$ (meV)	$\tau$ (fs)	$\varepsilon_{DC}$	$\hbar\omega_{ib}$ (eV)
Au	9.03	70.	9.3	9.8	2.3

Nous avons écrit un programme en langage python pour le calcul de la fonction diélectrique complexe du métal selon le modèle de Drude modifié (Eqs. II.21 et II.22).

Nous avons tracé sur la figure II.2, les parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'or en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente  $\lambda$  (nm). Nous avons fait une comparaison en y ajoutant les résultats expérimentaux de Johnson et Christy [27]. Ces graphes montrent que le modèle de Drude représente correctement les contributions des électrons libres ( $\lambda = 500$  à  $1800$  nm) et ne représente pas la contribution des électrons liés pour ( $\lambda < 500$ nm).

**Programme Python** : Calcul de la fonction diélectrique du métal Au : Modèle de Drude Modifié

```

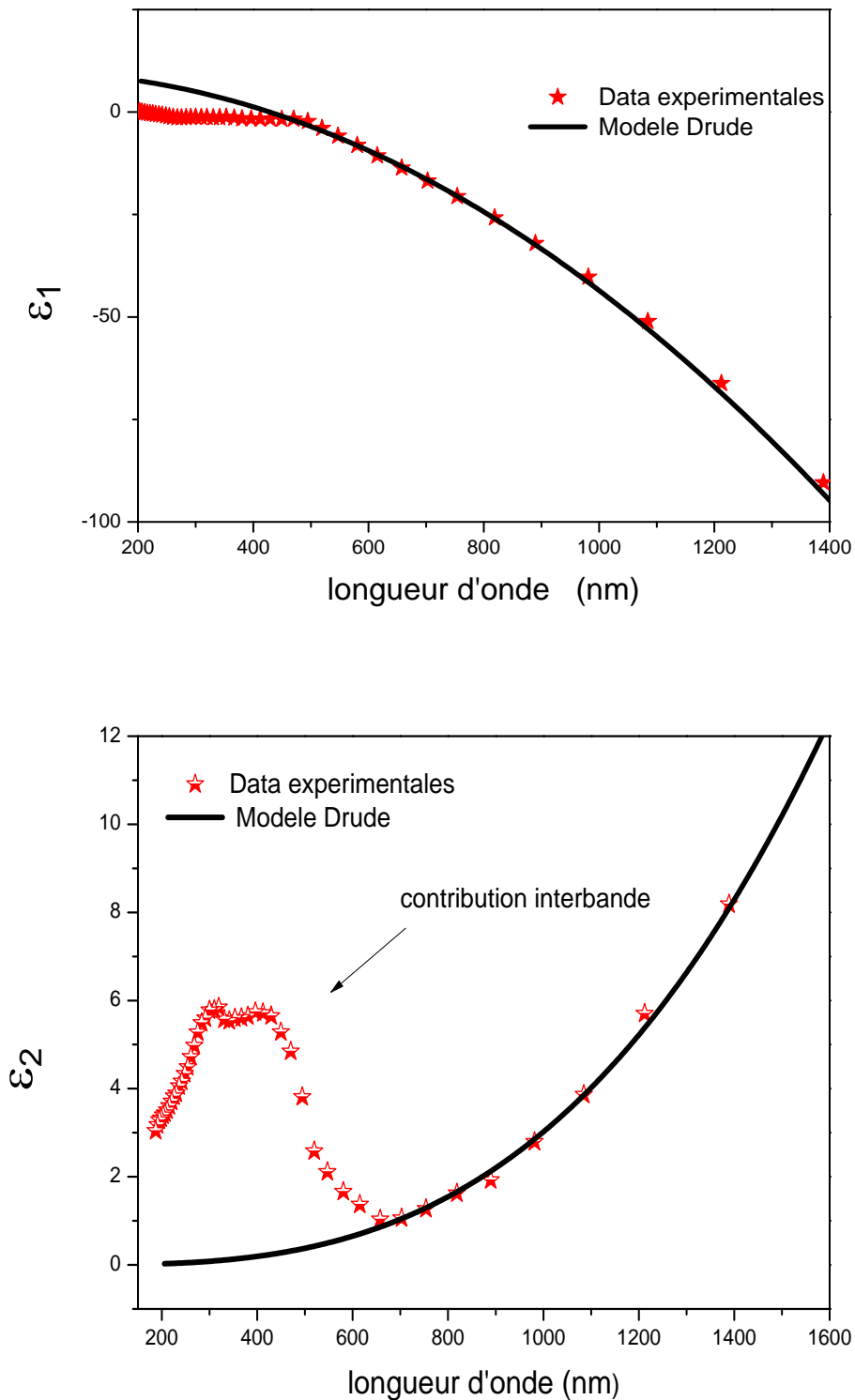
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import csv
# le paramètre g est introduit pour tenir compte du confinement nanométrique
g=0.          # pour métal massif
# Diamètre de la sphère en nm
D=20
Edc=9.8      #contribution intrabande statique
f=open("resul.dat","w")
w_p=9.03     #la fréquence plasma  $\omega_p$ 
print("la fréquence plasma  $\omega_p$  =",w_p)
gamma=70     # facteur d'amortissement
print("gamma=",gamma,"ev")
gamma_bar=70+g*(1838/D)
gamma_bar=gamma_bar*1e-3
print("gamma_bar =",gamma_bar,"ev")

n=300
landa=np.zeros((n))
w=np.zeros((n))
eps_1=np.zeros((n))
eps_2=np.zeros((n))
landa[0]=200.
w[0]=1236.37/landa[0]
eps_1[0]=Edc-w_p**2/(w[0]**2+gamma_bar**2)
eps_2[0]=gamma_bar*w_p**2/(w[0]*(w[0]**2+gamma_bar**2))
h=5.
for i in range (1,300):
    landa[i]=landa[i-1]+h
    w[i]=1236.37/landa[i]
    eps_1[i]=Edc-w_p**2/(w[i]**2+gamma_bar**2)
    eps_2[i]=gamma_bar*w_p**2/(w[i]*(w[i]**2+gamma_bar**2))
    #print (landa,eps_1,eps_2)
#sortie Résultat
for i in range (0,n):
    f.write(" %s %s %s \n" % (landa[i], eps_1[i], eps_2[i]))

f.close()

fig = plt.figure(figsize=(9.5, 6.5))
# Tracer eps_1 en fonction du landa\n",
ax1 = fig.add_subplot(2,2,1)
ax1.plot(landa, eps_1, color='black')
ax1.set_xlabel('landa', fontsize=14)
ax1.set_ylabel('eps_1', fontsize=14)
#Tracer esp_2 en fonction du landa
ax2 = fig.add_subplot(2,2,2)
ax2.plot(landa,eps_2,'g')
ax2.set_xlabel('landa', fontsize=14)
ax2.set_ylabel('eps_2', fontsize=14)
plt.show()

```



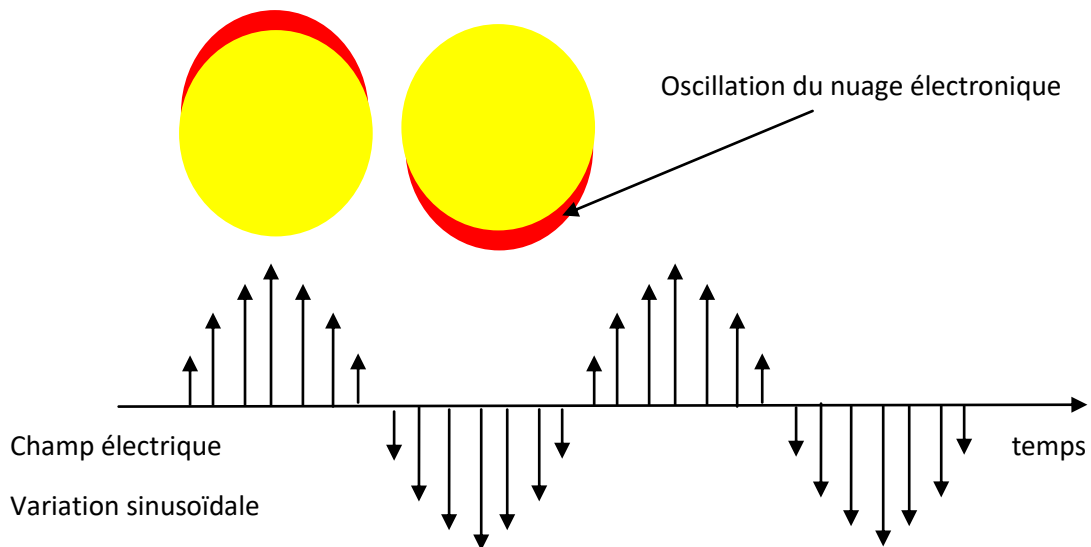
**Figure II.2** : partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or massif ( $g=0$ ). Modèle de Drude modifié (traits continus noirs), Data expérimentaux de Johnson et Christy [27] (symboles étoiles rouges).

#### IV. Propriétés optiques d'une nanoparticule d'Au

##### IV.1 Confinement diélectrique

Le confinement c'est-à-dire la limitation de l'étendue spatiale des métaux nobles à l'échelle nanométrique, leur confère de nouvelles propriétés optiques. Les effets de confinement diélectrique dans le cas d'une nanosphère peuvent s'interpréter de manière simple dans le cadre du modèle des électrons libres.

Considérons une nanosphère métallique encapsulée dans une matrice diélectrique transparente. On peut considérer que la nanoparticule comme étant constituée d'une carcasse ionique fixe et d'un nuage électronique libre (Figure II.3), totalement superposés en l'absence d'excitation extérieure. Lorsque la nanoparticule métallique est soumise à un rayonnement lumineux, le champ incident induit la formation d'un dipôle dans la nano inclusion. Une force de rappel s'oppose alors aux déplacements des électrons par rapport au centre de la particule. Comme un oscillateur harmonique, l'oscillation des charges dans l'inclusion est résonante pour une certaine fréquence d'excitation que l'on appelle Plasmon résonance. **Cette résonance se situe dans le spectre visible, c'est le plasmon de Surface localisé.**



**Figure II.3 :** Représentation schématique d'un plasmon de surface localisé pour une Nanoparticule d'or soumise à une radiation lumineuse

##### IV.2. Fonction diélectrique d'une Nanoparticule d'or:

La réponse optique d'une nanoparticule métallique peut d'être affectée par des effets de taille finie, dès que son rayon est comparable au libre parcours moyen  $\bar{l}$  des électrons de conduction

animés de la vitesse de Fermi  $v_f$ . Dans ce cas, le libre parcours moyen des électrons est dominé par les collisions avec la surface de la particule [28].

L'idée de base est simple: le taux de collision dans le modèle de Drude qui est l'inverse du temps de relaxation des électrons libres de conduction dans un métal massif, est augmenté à cause des chocs additionnels d'un électron au niveau de la surface de l'agrégat métallique. Avec l'hypothèse que ces électrons sont réfléchis à la surface, alors, le taux de collision est donné comme suit:

$$\bar{\gamma} = \gamma + \frac{v_f}{L} \quad (\text{II. 23})$$

$\gamma$  et  $\bar{\gamma}$  sont respectivement le taux de collision du métal massif et du métal confiné. La valeur  $v_f/L$  représente l'amplitude du terme correctif et  $L$  est le libre parcours effectif des collisions avec la surface. Les travaux relatifs à l'or dans la réf. [28] pour une sphère de diamètre  $D$ , ils ont abouti à la relation suivante pour une diffusion isotropique:

$$L = D/2 \quad (\text{II. 24})$$

Par conséquent, le taux de collision de la nanoparticule est :

$$\bar{\gamma}(D) = \gamma + 2 \frac{v_f}{D} \quad (\text{II. 25})$$

Pour l'or, l'expression de  $\bar{\gamma}$  est calculée comme suit :

$$\bar{\gamma}(D)(\text{meV}) = 70 + \frac{1838}{D(\text{nm})} \quad (\text{II. 26})$$

*Remarque:* Pour pouvoir utiliser la même formule de calcul dans le programme python que nous allons faire, on peut ajouter dans la formule un paramètre sans dimension noté  $g$  :

$$\bar{\gamma}(D)(\text{meV}) = 70 + g \frac{1838}{D(\text{nm})} \quad (\text{II. 27})$$

Si  $g=0$ , c'est le taux de collision dans un métal massif et si  $g=1$ , c'est le taux de collision du métal à l'échelle nanométrique.

La fonction diélectrique d'une nano inclusion métallique confinée s'écrit finalement selon le modèle de Drude modifié:

$$\varepsilon_{\text{nano}}(\omega, D) = \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\bar{\gamma}(D))} + \delta\varepsilon^{IB}(\omega) \quad (\text{II. 28})$$

Dans le domaine optique, les fréquences sont telles que  $\omega \gg \gamma$  et donc  $\omega \gg \bar{\gamma}$ , ce qui nous permet de donner les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique d'une nanoparticule en Or comme suit :



$$\begin{cases} \epsilon_1^{nano}(\omega) \approx \epsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2^{nano}(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \tilde{\gamma} \end{cases} \quad (\text{II. 29})$$

### V. Sections optiques d'une nanoparticule d'Au

Lorsqu'une onde lumineuse interagit avec une nanoparticule d'or, l'énergie transmise se partage comme suit :

- absorption des photons incidents,
- diffusion d'une seconde partie de la puissance du champ incident (figure II.4)

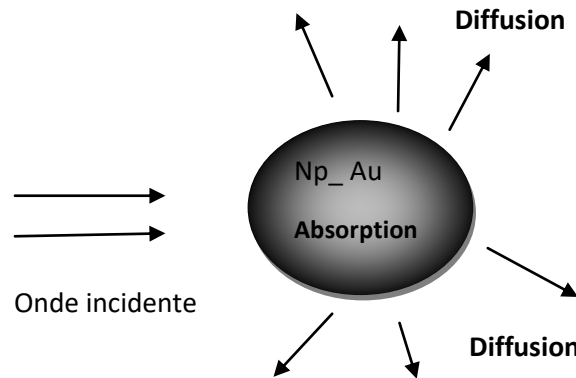


Figure II.4 : Nanoparticule soumise à une onde lumineuse

Les puissances absorbée et diffusée par la nanoparticule sont notées respectivement  $P_{abs}$  et  $P_{dif}$ . L'atténuation du faisceau lumineux incident d'intensité  $I_0$  est caractérisée par la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  qui est définie comme suit:

$$\sigma_{ext} = \frac{P_{abs} + P_{dif}}{I_0} \quad (\text{II. 30})$$

La section efficace d'extinction est une surface virtuelle totalement opaque et elle représente la partie manquante du faisceau incident après l'interaction.

Nous définissons de même, les sections efficaces d'absorption et de diffusion :

$$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0} \quad (\text{II. 31})$$

$$\sigma_{dif} = \frac{P_{dif}}{I_0} \quad (\text{II.32})$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (\text{II.33})$$

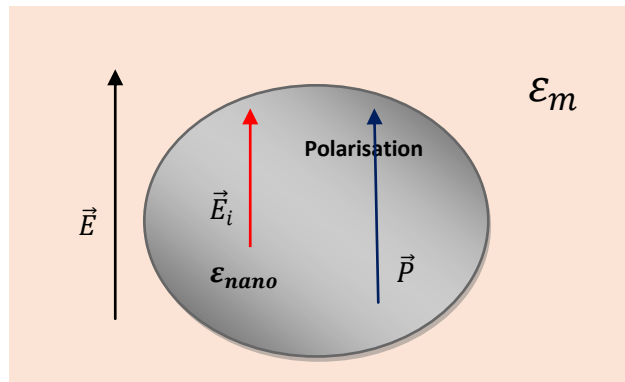
Si la taille des particules est négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ( $D \ll \lambda$ ), l'amplitude et la phase du champ électromagnétique incident peuvent être considérées comme uniformes sur tout le volume de la nanoparticule. Dans ce cas, le calcul des sections optiques de la nanoparticule sphéroïdale est plus simple en considérant l'approximation dipolaire appelée aussi approximation quasi-statique [29].

Si les dimensions d'une nanoparticule ne sont plus négligeables par rapport à la longueur d'onde, la théorie de Mie [30] permettra de calculer les différentes sections optiques à partir de la résolution exacte des équations de Maxwell en coordonnées sphériques et mettra en évidence les différents modes de résonance.

## VI. Approximation dipolaire ou quasi-statique :

### VI.1 Cas d'une nanoparticule de forme sphérique

On suppose une NP\_Au de forme sphérique, de volume  $V$ , de permittivité complexe  $\epsilon_{nano}(\omega) = \epsilon_1^{nano}(\omega) + i\epsilon_2^{nano}(\omega)$  et qui est placée dans un milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon_m$ .



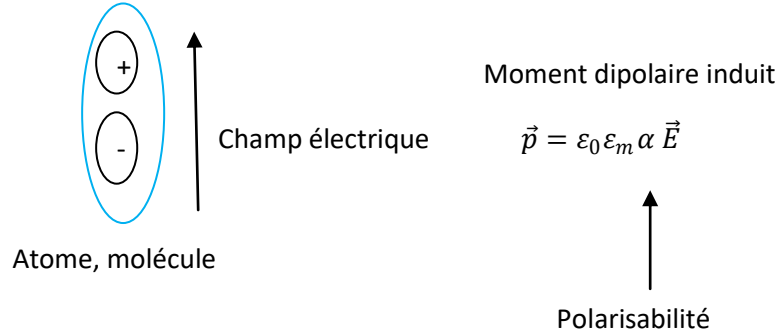
**Figure II.5:** Interaction onde lumineuse/ particule sphérique dans le cadre de l'approximation dipolaire.  $\vec{E}$  désigne le champ électrique local,  $\vec{P}$  et  $\vec{E}_i$  désignent respectivement la polarisation induite et le champ interne dans la sphère.

Lorsque la nanoparticule est soumise à un champ incident  $\vec{E}$  de fréquence  $\omega$  (Figure II.5), un champ électrique interne noté  $\vec{E}_i$  entraîne la polarisation du métal.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire ou quasi statique, on suppose que:

- la nanosphère est polarisée de manière uniforme.

- le champ appliqué crée une distribution de charges accumulées à l'interface sphère/matrice (si les permittivités de la sphère et du milieu sont différentes). Chaque distribution est assimilée à un petit dipôle unique  $\vec{p}$  (Figure II.6) ou moment dipolaire induit.



**Figure II.6:** Schématisation de la polarisation d'un atome ou molécule

On suppose que l'élément  $dV$  du métal est une seule molécule subissant le champ  $\vec{E}$ . En réponse à ce champ, il y a induction d'un moment dipolaire  $\vec{p}$  à l'intérieur de cette molécule. Pratiquement il y a une certaine proportionnalité entre ce dernier et le champ via la polarisabilité  $\alpha$  et qui est traduite par la relation [30] :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \vec{E} \quad (\text{II. 34})$$

Si le matériau possède une densité volumique de dipôles noté  $N$  ( $N$  nombre de dipôles par unité de volume), alors la polarisation macroscopique serait  $\vec{P} = N\vec{p}$  et elle s'écrit:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_m N \alpha \vec{E} \quad (\text{II. 35})$$

Chaque élément de volume  $dV$  est donc assimilé à un dipôle élémentaire générant un champ de dépolarisation noté  $d\vec{E}_{dep}$ . Lorsque les charges se déplacent de part et d'autre, ce champ se crée dans le sens inverse au moment dipolaire et au champ local. Le champ de dépolarisation  $\vec{E}_{dep}$  est la somme volumique de ces contributions dipolaires calculées au centre de la nanoparticule.

L'expression du champ de dépolarisation statique calculé au centre d'une sphère polarisée uniformément s'écrit [30] :

$$\vec{E}_{dep} = - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0 \epsilon_m} \quad (\text{II. 36})$$

$\vec{P}$  est la polarisation macroscopique moyenne dans la nanoparticule.  $\vec{E}_{dep}$  et  $\vec{P}$  sont parallèles. Le signe moins dans l'équation (II.36) indique qu'ils sont opposés.

## Chapitre II : Propriétés Optiques des nanoparticules d'or

Le champ interne est donc la superposition du champ voisinant local et du champ de dépolarisation :

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \vec{E}_{dep} \quad (\text{II.37})$$

En remplaçant l'expression de  $\vec{E}_{dep}$  (Eq. II.36) dans l'équation II.37, on obtient :

$$\vec{E}_i = \vec{E} - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_m \epsilon_0} \quad (\text{II.38})$$

Le vecteur polarisation et le champ à l'intérieur de la nanoparticule [30] sont reliés par la relation:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon^{nano} - \epsilon_m)\vec{E}_i \quad (\text{II.39})$$

En injectant l'équation II.39 dans l'équation II.38, on trouve l'expression du champ interne :

$$\vec{E}_i = \left( \frac{3\epsilon_m}{\epsilon^{nano} + 2\epsilon_m} \right) \vec{E} \quad (\text{II.40})$$

Le champ interne  $\vec{E}_i$  est donc proportionnel au champ local voisinant  $\vec{E}$ . Cette expression montre l'exaltation du champ électrique interne pour  $\epsilon^{nano} + 2\epsilon_m \rightarrow 0$ .

En remplaçant l'expression du champ  $\vec{E}_i$  (Eq. II.40) dans l'équation II.39 et en identifiant les termes par comparaison avec l'équation II.35, on peut écrire :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon^{nano} - \epsilon_m) \left( \frac{3\epsilon_m}{\epsilon^{nano} + 2\epsilon_m} \right) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_m N \alpha \vec{E} \quad (\text{II.41})$$

Par conséquent, on tire la relation suivante :

$$N \alpha = 3 \frac{\epsilon^{nano} - \epsilon_m}{\epsilon^{nano} + 2\epsilon_m} \quad (\text{II.42})$$

Si la sphère est supposée être un seul dipôle, par conséquent  $N = 1/V_p$ . On retrouve finalement la polarisabilité d'une sphère qui s'écrit :

$$\alpha = 3V_p \frac{\epsilon^{nano} - \epsilon_m}{\epsilon^{nano} + 2\epsilon_m} \quad (\text{II.43})$$

Selon les théorèmes optiques [30], dans le cadre de l'approximation dipolaire, les sections optiques d'une nanoparticule sont exprimées en fonction de la polarisabilité  $\alpha$  comme suit :

$$\sigma_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (\text{II.44})$$

$$\sigma_{ext} = k \Im \mathcal{M}[\alpha] \quad (\text{II.45})$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (\text{II.46})$$

$$k = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}{\lambda} \quad (\text{II. 47})$$

Par conséquent, les sections efficaces d'extinction et de diffusion d'une nanosphère définies dans les équations II.44, II.45 et II.46 sont calculées à partir de l'expression de la polarisabilité  $\alpha$  et sont trouvées comme suit pour une nanoparticule de forme sphérique:

$$\sigma_{ext} = 3V \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3 \epsilon_2^{nano}}{(\epsilon_1^{nano} + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2^{nano})^2} \quad (\text{II. 48})$$

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \epsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\epsilon_1^{nano} - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2^{nano})^2}{(\epsilon_1^{nano} + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2^{nano})^2} \quad (\text{II. 49})$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (\text{II. 50})$$

Telle que c représente la célérité de la lumière  $c=3.10^8$  m/s

Les sections optiques exprimées en fonction de  $\omega$  peuvent s'écrire aussi en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  en respect de la relation suivante :

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c \quad (\text{II. 51})$$

Par conséquent, les équations II.48 et II.49 deviennent en fonction de  $\lambda$  comme suit :

$$\sigma_{ext}(\lambda) = V \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2^{nano}(\lambda)}{(\epsilon_1^{nano}(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^{nano}(\lambda)^2} \quad (\text{II. 52})$$

$$\sigma_{diff}(\lambda) = 9V^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1^{nano}(\lambda) - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^{nano}(\lambda)^2}{(\epsilon_1^{nano}(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^{nano}(\lambda)^2} \quad (\text{II. 53})$$

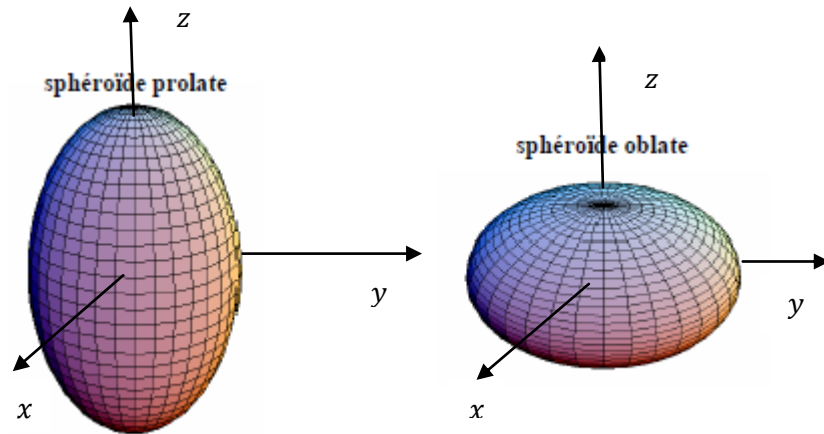
- Selon cette théorie, la réponse optique d'une nanoparticule sphérique possède une seule résonance et la position spectrale (ou fréquence de résonance) est indépendante de sa taille.
- L'amplitude de la section efficace d'extinction d'une NP\_Au est proportionnelle à son volume.

VI.2 Cas d'une nanoparticule de forme sphéroïdale

En réalité, les nanoparticules synthétisées ne sont pas réellement des sphères, mais plutôt de forme sphéroïdale.

Une nanoparticule de forme ellipsoïde est définie dans le repères (x, y, z) par 3 demi-axes principaux (a, b, c), tels que :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (\text{II.54})$$



**Figure II.7 :** Sphéroïde Prolate (à gauche) et sphéroïde Oblate (à droite).

Il existe deux types de sphéroïdes représentés sur la figure II.7:

$$a = b > c \rightarrow \text{nanoparticule Oblate (forme d'une secoupe)}$$

$$a = b < c \rightarrow \text{nanoparticule Prolate (forme d'un ballon de Rugby)}$$

Selon l'approximation quasi-statique, si une polarisation de l'onde électromagnétique incidente est selon l'axe i, les sections d'extinction (qui sont égales aux sections d'absorption ( $\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext}$ ) vue les faibles tailles des nanoparticules par rapport à la longueur d'onde incidente et sont données par les relations suivantes [31] :

$$\sigma_{ext\ 1} = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda L_1^2} \frac{\epsilon_2^{nano}(\lambda)}{\left(\epsilon_1^{nano}(\lambda) + \frac{1-L_1}{L_1} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^{nano}(\lambda)^2} \quad (\text{II.55})$$

$$\sigma_{ext\ 2} = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda L_2^2} \frac{\epsilon_2^{nano}(\lambda)}{\left(\epsilon_1^{nano}(\lambda) + \frac{1-L_2}{L_2} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^{nano}(\lambda)^2} \quad (II.56)$$

$$\sigma_{ext\ 3} = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda L_3^2} \frac{\epsilon_2^{nano}(\lambda)}{\left(\epsilon_1^{nano}(\lambda) + \frac{1-L_3}{L_3} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^{nano}(\lambda)^2} \quad (II.57)$$

Le facteur  $L_i$  ( $i = 1,2,3$ ) est un coefficient géométrique prenant une forme intégrale pour ellipsoïde quelconque [31]. Pour une forme sphérique  $L_i = 1/3$

La somme des facteurs de forme satisfait la relation:

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1 \quad (II.58)$$

Par conséquent, la nanoparticule de forme ellipsoïde possède une réponse optique avec trois fréquences de résonance selon l'orientation du champ de polarisation appliquée sur la nanoparticule.

Dans le cas d'un sphéroïde l'égalité de deux axes  $a=b$  implique :

$$\begin{cases} L_1 = L_2 \\ L_1 = L_2 = \frac{1-L_3}{2} \end{cases} \quad (II.59)$$

- Pour un sphéroïde prolate, le facteur de forme [31] est donné comme suit :

$$L_{3_{prolate}} = \frac{1-e^2}{e^2} \left[ -1 + \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right] \quad (II.60)$$

- Pour un sphéroïde oblate, le facteur de forme [31] est donné comme suit :

$$L_{3_{oblate}} = \frac{1}{2e^2} \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \left[ \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left( \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \right) \right] - \frac{1-e^2}{2e^2} \quad (II.61)$$

Avec le facteur  $e$  défini comme suit:

$$e^2 = 1 - \eta^2 \quad (II.62)$$

et  $\eta$  représente le rapport du demi petit axe sur le demi grand axe :

$$\eta = \frac{c}{a} \quad (II.63)$$

Lorsque la polarisation de l'onde électromagnétique incidente est de direction quelconque, on peut considérer la section optique d'extinction comme la moyenne des sections selon les axes principaux :

$$\sigma_{ext} = \frac{(\sigma_{ext 1} + \sigma_{ext 2} + \sigma_{ext 3})}{3} \quad (\text{II. 64})$$

**Algorithme :** calcul des sections optiques d'une nanoparticule sphéroïdale placée dans un milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$ .

```

    données: g = 1, εm = 2.25
    introduire les dimensions de la NP: a = b et c
        V =  $\frac{4\pi}{3} a \times b \times c$ 
        η =  $\frac{a}{c}$ 
        e = 1 - η2
        si choix = "sphere"
            L3 =  $\frac{1}{3}$ 
        sinon si choix "prolate"
            L3 =  $\frac{1 - e^2}{e^2} \left[ -1 + \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right]$ 
        sinon si choix = "oblate"
            L3 =  $\frac{1}{2e^2} \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \left[ \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left( \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \right) \right] - \frac{1-e^2}{2e^2}$ 
        sinon "fin"
            finsi
        L2 = L1 =  $\frac{1 - L3}{2}$ 
    calcul les 03 sections optiques σexti
    (équations II. 55, II. 56 et II. 57)

```

## VII. Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons exprimé en premier lieu la fonction diélectrique du métal Or à l'état massif ensuite à l'échelle nanométrique en fonction de la fréquence de l'onde lumineuse incidente. Ensuite, nous avons développé la théorie quasi-statique et nous avons exprimé la polarisabilité de la nanoparticule et donner les expressions des différentes sections optiques d'une nanoparticule d'Or de forme sphérique. Nous avons aussi donné les expressions de la section optique d'extinction pour une nanoparticule de forme sphéroïdale selon les trois axes principaux.



Chapitre III :

Résultats de la simulation numérique,  
Calcul des sections optiques d'une nanoparticule d'or sphéroïdale

### I. Programme Python :

Nous donnons dans ce qui suit le programme en Python que nous avons réalisé pour le calcul des sections optiques d'une nanoparticule d'or de forme sphéroïdale placée dans un milieu diélectrique en fonction de la longueur d'onde lumineuse, dans le cadre de l'approximation quasi-statique ou dipolaire selon les 03 axes principaux et selon une direction quelconque.

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from math import *
# le paramètre g est introduit pour tenir compte du confinement nanométrique\n",
g=1. # facteur pour nano

# Diamètre de la sphère
D=20
Edc=9.8
w_p=9.03
print("la fréquence plasma  $\omega_p$  =",w_p)
gamma=70
print("gamma=",gamma,"ev")
gamma_bar=70+g*(1838/D)
gamma_bar=gamma_bar*1e-3
print("gamma_bar =",gamma_bar,"ev")
f=open("resul.dat","w") # fichier de Sortie
n=450

a=b=20. # dimensions de la nanoparticule en nm
c=int(input('c='))
eps_m=2.25 # permittivité du milieu hôte
V=4*np.pi*a*b*c/3. #volume de la nanoparticule
choix=["sphère", "oblate", "prolate"]
if (c==a):
print("le nanoparticule est sous forme ",choix[0])
n1=a/c
print(" rapport= ", n1)
L1=L2=L3=1./3.
elif (c<a):
print("le nanoparticule est sous forme ",choix[1])
n1=c/a #rapport petit axe sur grand axe
print("le rapport petit axe sur grand axe =", n1)
e=sqrt(1-n1**2)
L3=1./(2*e**2)*sqrt((1-e**2)/e**2)*(np.pi/2.-np.arctan(sqrt((1-e**2)/e**2)))-(1-e**2)/(2*e**2)
elif (c>a) :
n1=a/c #rapport petit axe sur grand axe
print("le rapport petit axe sur grand axe =", 1/n1)
print("le nanoparticule est sous forme ",choix[2])
e=sqrt(1-n1**2)
L3=((1-e**2)/e**2)*(-1+np.log((1+e)/(1-e)))/(2*e)
else:

```

```

print('fin')

L1=L2=(1-L3)/2.

landa=np.zeros((n))
w=np.zeros((n))
eps_1=np.zeros((n))
eps_2=np.zeros((n))
landa[0]=200.
sigma1_ext=np.zeros((n))
sigma2_ext=np.zeros((n))
sigma3_ext=np.zeros((n))
sigmaM=np.zeros((n))
pas=4.
w[0]=1236.37/landa[0]
eps_1[0]=Edc-((w_p**2)/w[0]**2)
eps_2[0]=((w_p**2)/(w[0]**3))*gamma_bar

for i in range (1,n):
landa[i]=landa[i-1]+pas
w[i]=1236.37/landa[i]
eps_1[i]=Edc-((w_p**2)/w[i]**2)
eps_2[i]=((w_p**2)/(w[i]**3))*gamma_bar

for i in range (0,n):
    A=2*np.pi*V*eps_m**1.5*eps_2[i]
    B=(eps_1[i]+(1-L1)*eps_m/L1)**2+eps_2[i]**2
sigma1_ext[i]=A/(landa[i]*L1**2*B)

    A1=2*np.pi*V*eps_m**1.5*eps_2[i]
    B1=(eps_1[i]+(1-L2)*eps_m/L2)**2+eps_2[i]**2
sigma2_ext[i]=A1/(landa[i]*L2**2*B1)

    A2=2*np.pi*V*eps_m**1.5*eps_2[i]
    B2=(eps_1[i]+(1-L3)*eps_m/L3)**2+eps_2[i]**2
sigma3_ext[i]=A2/(landa[i]*L3**2*B2)

sigmaM[i]=(sigma1_ext[i]+sigma2_ext[i]+sigma3_ext[i])/3.

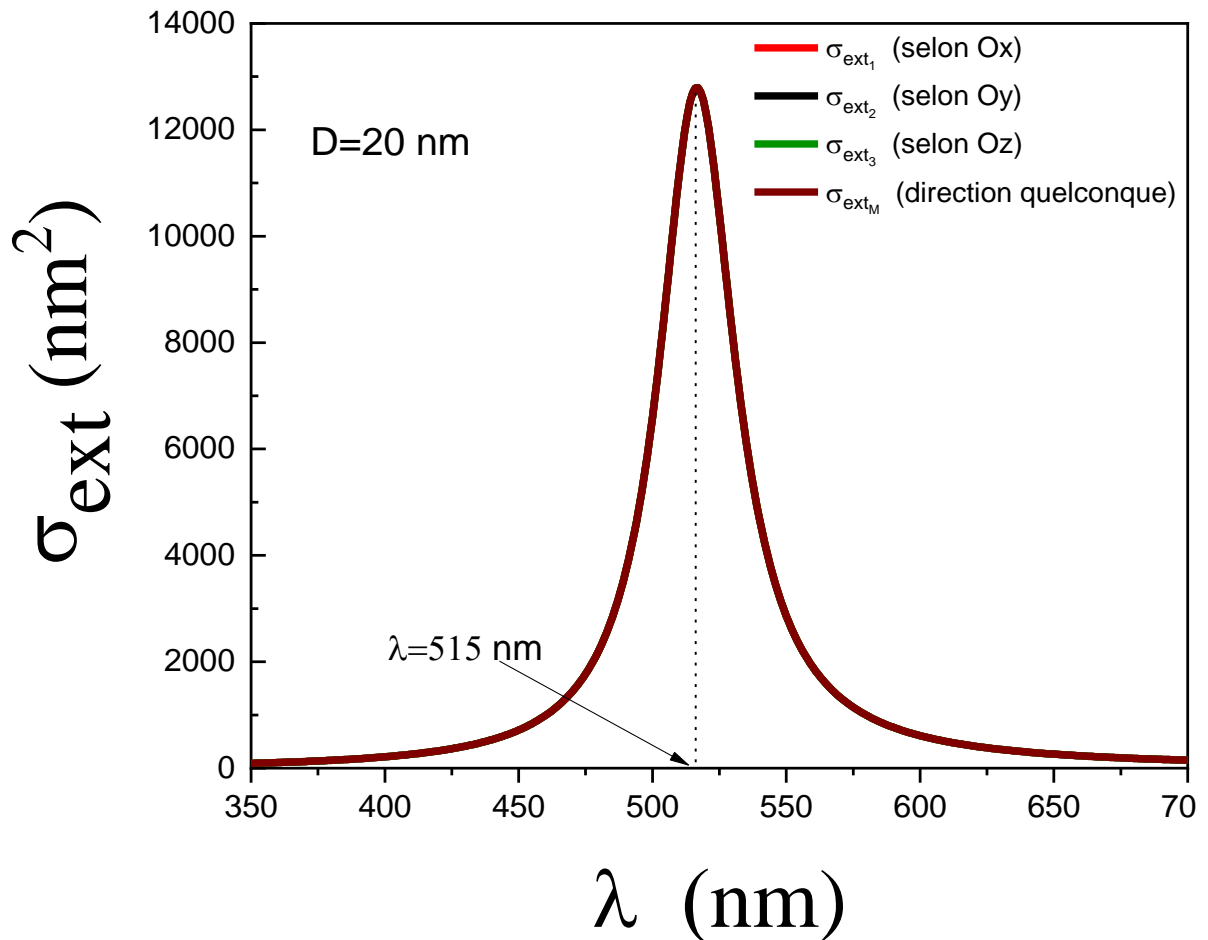
for i in range (1,n):
f.write("%s %s %s %s %s  \\n"
%(landa[i],sigma1_ext[i],sigma2_ext[i],sigma3_ext[i],sigmaM[i]))
f.close()
plt.plot(landa, sigma1_ext,'r',landa,sigma2_ext,'k',landa,sigma3_ext,'g', landa, sigmaM, 'y')
plt.show()

```

## II. Spectres d'extinction d'une nano-sphère d'or

Soit une nanoparticule d'Or de forme sphérique de diamètre  $D$ , donc  $a = b = c = D = 20 \text{ nm}$ , placée dans un milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$ .

La figure III.1 donne les 04 réponses optiques que nous avons tracé (absorption+diffusion).

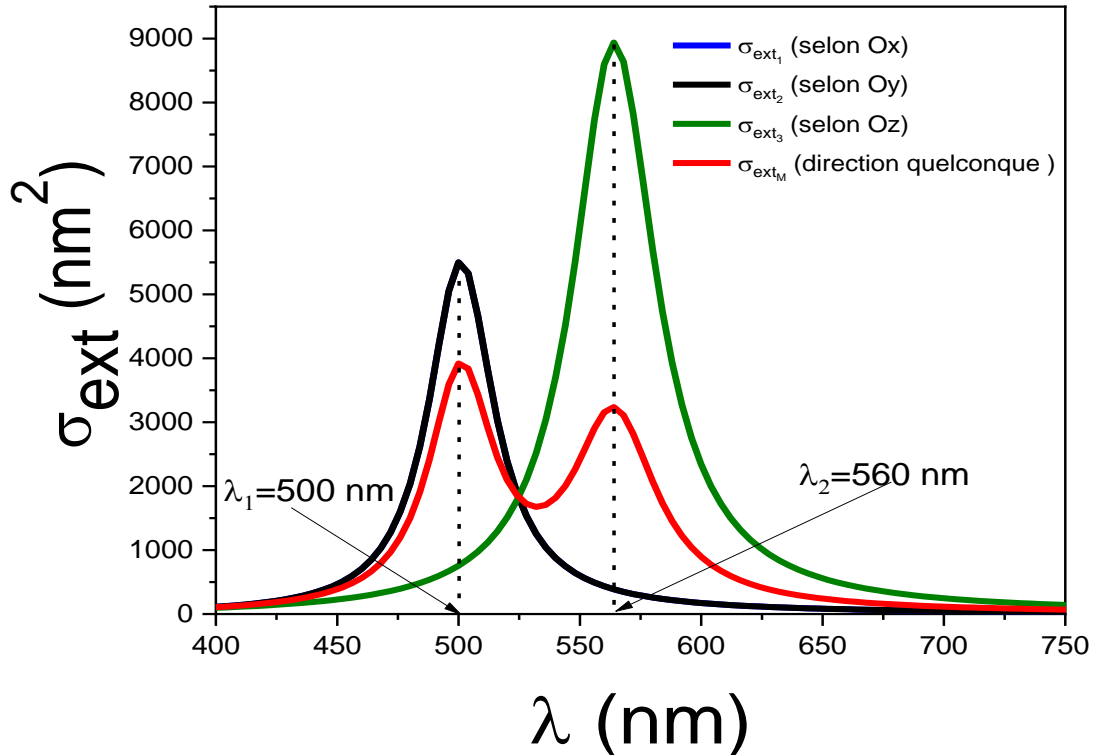


**Figure III.1 :** Sections efficaces d'une nano-sphère d'or de de diamètre  $D = 20 \text{ nm}$  dans un milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$

La figure III.1 montre que quel que soit la direction de la polarisation du champ incident puisque c'est une sphère toutes les sections optiques sont confondues. On observe aussi un seul mode de résonance de longueur d'onde  $\lambda = 515 \text{ nm}$  pour un diamètre  $D = 20 \text{ nm}$ .

### III. Spectres d'extinction d'une nanoparticule sphéroïde de type oblate

Soit une nanoparticule sphéroïde de type oblate de dimension  $a = b = 20 \text{ nm}$  et  $c = 10 \text{ nm}$ , placée dans un milieu de permittivité  $\varepsilon_m = 2.25$ . La figure III.2 donne différentes réponses que nous avons calculé selon les trois axes principaux.



**Figure III.2 :** Sections d'un sphéroïde oblate d'or de dimension  $a = b = 20 \text{ nm}$  et  $c = 10 \text{ nm}$  placé dans un milieu de permittivité  $\varepsilon_m = 2.25$

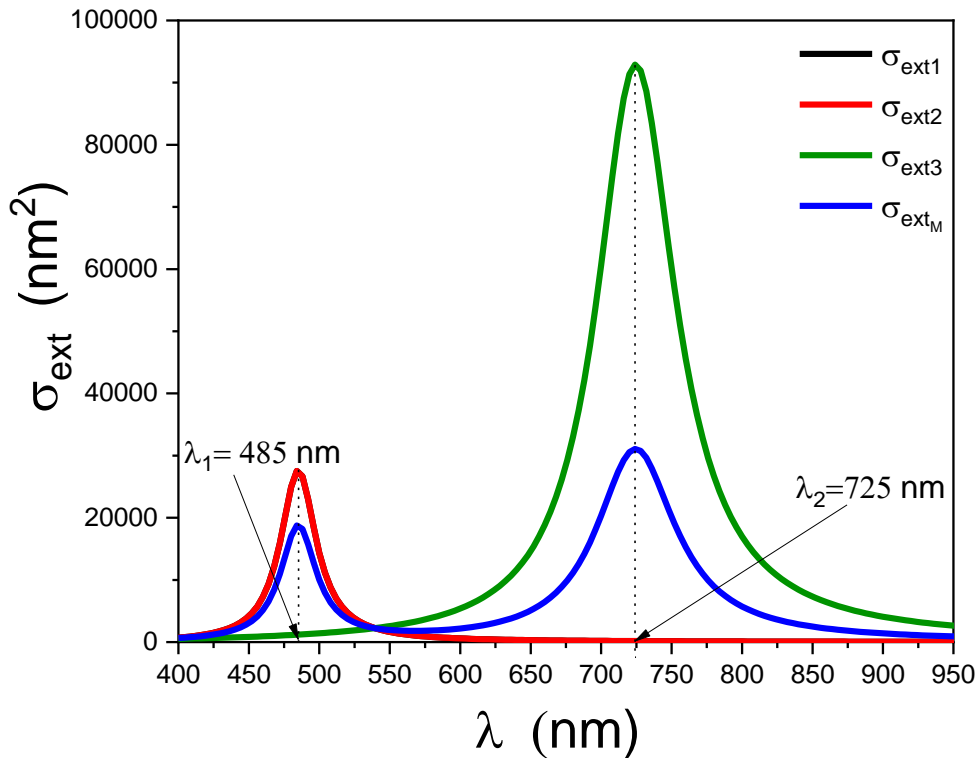
On observe dans la figure III. 2 :

- L'apparition de deux modes de résonance : court et long avec deux longueurs d'onde de résonance  $\lambda_1 = 500 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 560 \text{ nm}$ .
- Deux modes courts identiques, les deux sections optiques calculées selon les deux axes principaux Ox et Oy sont confondues (couleur noire et bleue).
- Le mode long (selon l'axe Oz) est différent (couleur verte) et le taux d'extinction est plus grand.

Nous avons calculé et reporté sur le même graphe la réponse optique selon une direction quelconque, cette courbe de couleur rouge indique que les longueurs d'onde de résonance sont les mêmes mais le taux d'extinction est atténué, ce qui nous paraît logique.

#### IV. Spectres d'extinction d'une nanoparticule sphéroïde de type Prolate

Soit une nanoparticule sphéroïde de type prolata de dimension  $a = b = 20$  nm et  $c = 60$  nm, placée dans un milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$ . La figure III.3 donne les spectres optiques que nous avons calculés selon les trois axes principaux et une direction quelconque.



**Figure III.3 :** Sections optiques d'un sphéroïde prolata d'or de dimension  $a = b = 20$  nm et  $c = 60$  nm dans le même milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$

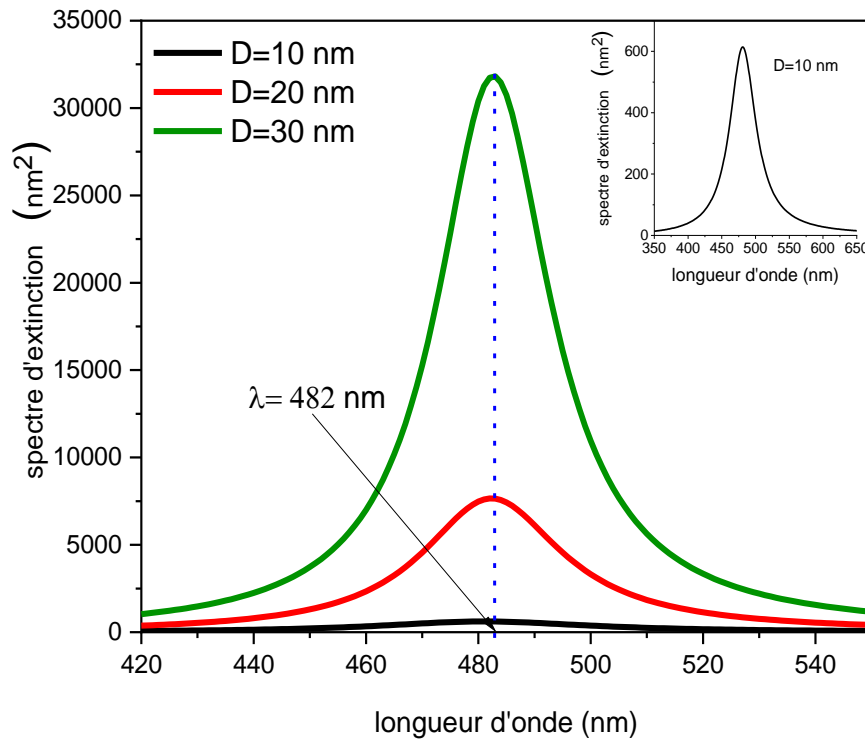
La figure III. 3 montre :

- Deux modes courts selon les deux axes principaux  $ox$  et  $oy$  (confondus de couleur noire et rouge) et de longueur d'onde de résonance  $\lambda_1 = 485$  nm.
- selon la direction  $Oz$ , le mode long de couleur verte de longueur d'onde de résonance  $\lambda_2 = 725$  nm.
- Le fait que  $c = 60$  nm est plus grande par rapport à la figure III.2 ( $c = 10$  nm), le mode long se décale plus vers le visible.

Nous avons donné la réponse optique (en couleur bleue) pour une polarisation quelconque montrant que les longueurs d'onde de résonance sont les mêmes et que le taux d'extinction est atténué.

### V. Effet du Diamètre sur une nanoparticule Sphérique

Dans cette partie, nous allons voir l'effet du diamètre d'une nanoparticule d'Au sur son spectre de résonance. La figure III.4 donne les résultats pour  $D= 10\text{ nm}$  ,  $20\text{ nm}$  et  $30\text{ nm}$ .

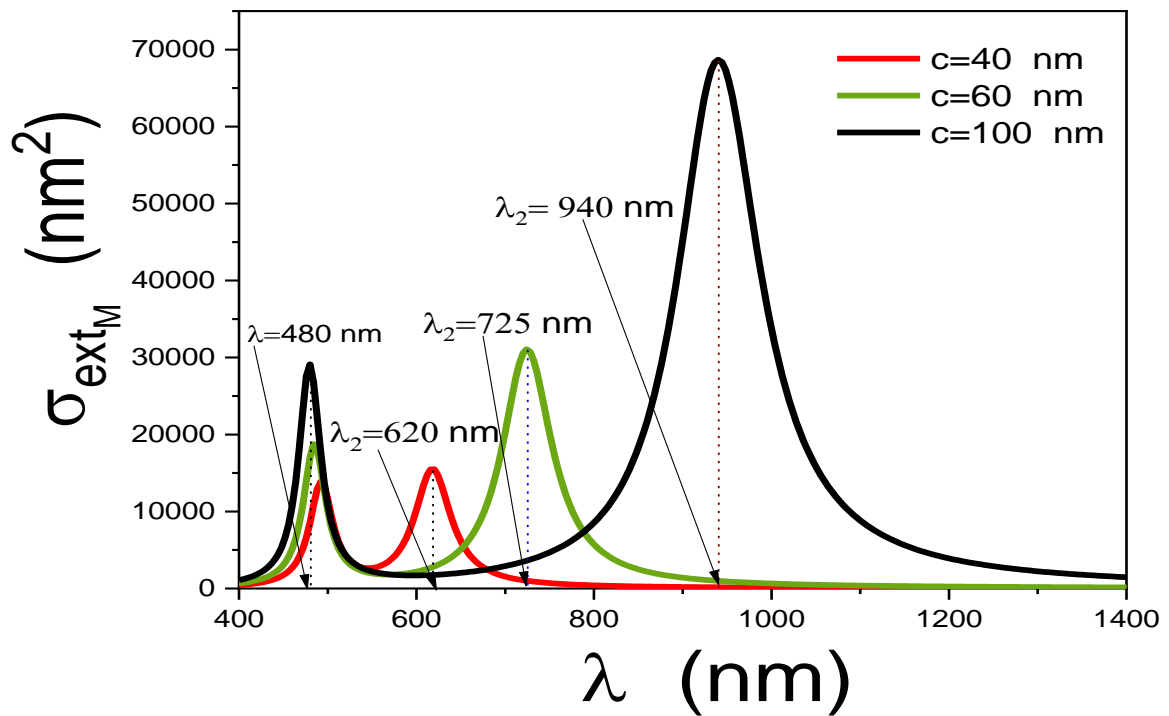


**Figure III.4** : l'effet du diamètre  $D$  d'une nanoparticule d'Au **sphérique** placée dans un milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$  sur le spectre de résonance.  $D= 10\text{ nm}$ ,  $20\text{ nm}$  et  $30\text{ nm}$ . En insert, la réponse optique pour  $D=10\text{ nm}$ .

Plus le diamètre augmente, plus le taux d'extinction augmente fortement, cependant la longueur d'onde de résonance ne varie pas avec la variation de  $D$ , c'est une limite du modèle utilisé qui est l'approximation dipolaire.

**VI. Effet du rapport  $\eta = a/c$  sur une nanoparticule Prolate**

Nous avons choisi une nanoparticule d'Aude forme prolate de dimension  $a=b=20$  nm placée dans un milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$ . On donne sur la Figure III.5 l'effet du changement dans les dimensions sur les spectres optique d'extinction. Nous maintenons les valeur de a et b invariant et nous avons tracé les graphes pour différentes valeurs du demi-grand axe :  $c=40$  nm,  $c=60$  nm et  $c=100$  nm.



**Figure III.5 :** l'effet de taille d'un **prolate** dans un milieu de permittivité  $\epsilon_m = 2.25$  pour  $a= b= 20$  nm et différentes valeurs de  $c= 40$  nm,  $c= 60$  nm et  $c= 100$  nm ( $\eta=1/2, 1/3$  et  $1/5$  respectivement).

L'augmentation de la valeur du demi-grand axe  $c$  et par conséquent la valeur de  $\eta$  a comme effet :

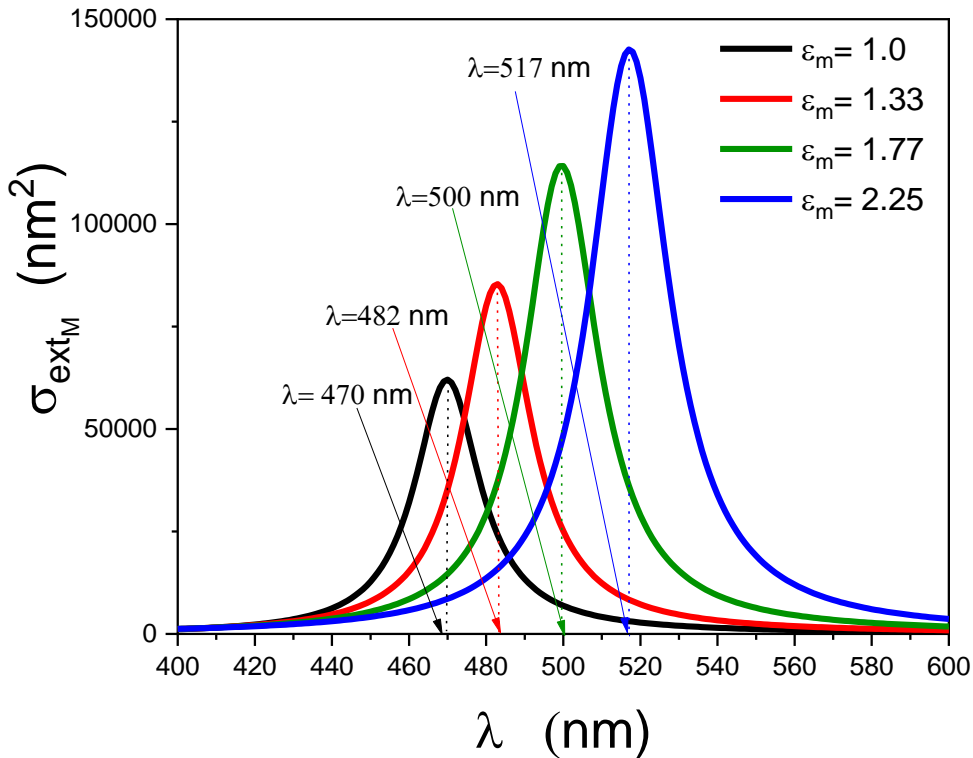
- un léger accroissement dans les taux d'extinction et un léger décalage fréquentiel des modes courts vers le bleu ( $\lambda_1 = 480$  nm).
- Un fort accroissement dans le taux d'extinction du mode long et un fort décalage fréquentiel du spectre UV vers le visible, de 600 nm, 725 nm et 940 nm.



**VII. Effet du milieu extérieur**

**VI.2. Effet du milieu extérieur pour une nano sphère :**

On choisit une nano sphère de diamètre  $D = 40$  nm et nous étions l'effet du milieu extérieur en changeant la valeur de la permittivité  $\epsilon_m$  (figure III.6).

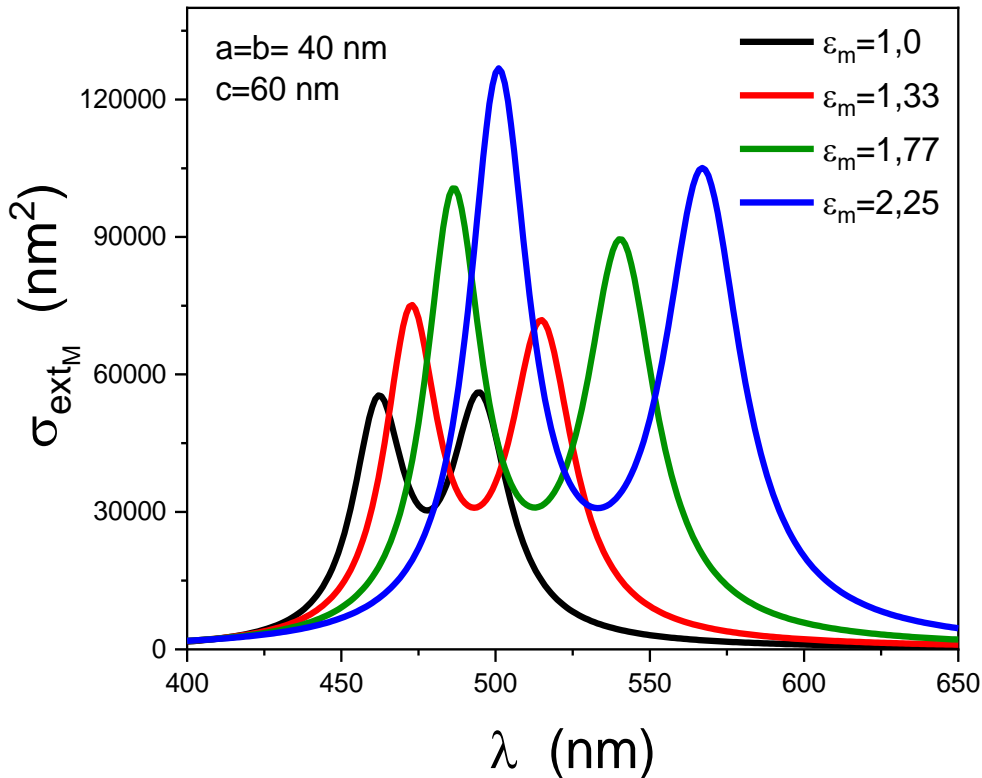


**Figure III.6** : Sections efficaces d'extinction d'une **nano-sphère** d'or de diamètre  $D = 40$  nm placée dans différents milieux,  $\epsilon_m = 1.00$  (vide),  $\epsilon_m = 1.33$ ,  $\epsilon_m = 1.77$  (eau) et  $\epsilon_m = 2.25$  (polymère : polyéthylène glycol)

Selon les résultats obtenus, le milieu diélectrique où est placée la nanoparticule influe beaucoup sur la réponse optique soit par rapport à la position de la résonance ou par rapport au taux d'extinction, on observe plus la valeur de  $\epsilon_m$  est grande plus la résonance se déplace vers des longueurs d'onde plus grande et devient plus intense.

**VII.2. Effet du milieu extérieur pour une nanoparticule Prolate :**

On choisit maintenant une nanoparticule sphéroïde de type prolate de dimensions  $a = b = 40$  nm et  $c = 60$  nm et nous étudions l'effet du milieu extérieur sur la réponse optique de la nanoparticule en changeant la valeur de la permittivité  $\epsilon_m$  (figure III.7). Nous la réponse optique selon une direction quelconque.



**Figure III.7 :** Sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule **prolate** d'or de dimensions  $a = b = 40$  nm et  $c = 60$  nm placée dans différents milieux :  $\epsilon_m = 1.00$  (vide),  $\epsilon_m = 1.33$  (eau),  $\epsilon_m = 1.77$  et  $\epsilon_m = 2.25$ .

Selon les résultats obtenus dans la figure III.6, si la permittivité du milieu diélectrique où est placée la nanoparticule de forme prolata augmente, on observe deux choses :

- le décalage des fréquences de résonance vers des valeurs plus grandes pour le mode court et le mode long.
- pour le milieu vide ( $\epsilon_m = 1$ ) le taux d'extinction est identique pour les deux modes (courts et long) mais lorsque la permittivité  $\epsilon_m$  augmente le taux d'extinction du mode court est celui qui augmente le plus.

### **VIII. Conclusion du chapitre 3**

Dans ce chapitre 3, nous avons présenté les résultats de notre travail sous forme de programme python calculant les différentes sections optiques d'une nanoparticule d'or de forme sphéroïde à partir de l'approximation quasi-statique. Ensuite nous avons tracé les réponses optiques pour les 3 formes sphère, prolate et oblate, où nous avons montré que la sphère possède un seul mode de résonance mais que le prolate et l'oblate possèdent tous les deux, deux modes de résonance qui peuvent facilement se situer dans le spectre visible et bleu. Nous avons montré que cette réponse peut être fortement influencée par les dimensions géométriques du sphéroïde et dépend également du milieu dans lequel elle se trouve.

## *Conclusion générale*

L'or à l'état massif est un matériau qui attire toujours l'homme depuis de nombreux millénaires, mais à l'échelle nanométrique il est devenu une des découvertes extraordinaires avec de grandes potentialités dans les domaines de médecine, énergétique ect... Les nanoparticules d'or synthétisées possèdent essentiellement les facteurs suivants:

- rapport surface/volume élevé, possibilité d'être fonctionnalisée,
- absence de toxicité,
- meilleure réactivité chimique par rapport aux métaux réputés être bons catalyseurs, inertes, biocompatibles (peuvent être utilisées dans les applications médicale et biologique).
- Forte extinction de la lumière incidente dans le spectre Visible.

Comprendre ces nouvelles propriétés est devenu un enjeu important, c'est pourquoi on s'est intéressé à étudier la diffusion de la lumière par une nanoparticule d'or, caractérisée par les spectres optiques d'absorption et de diffusion.

Le fait que la taille de la nanoparticule est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, cela a permis l'utilisation de l'approximation quasi statique pour déterminer la réponse optique (diffusion, absorption) d'une nanoparticule de forme sphéroïdale (sphérique, elliptique).

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de certains paramètres sur la résonance d'une nanoparticule d'or, on cite :

- La taille des nanoparticules.
- Le milieu extérieur dans lequel se trouve la nanoparticule d'or (air, eau,...etc.)
- La forme géométrique de la nanoparticule (sphéroïdale: sphère, oblate et prolatae).

Le modèle quasi-statique proposé est souvent utilisé et il a permis de faire une analyse descriptive de la réponse optique d'une nanoparticule d'or. Nous avons montré l'apparition d'un seul mode de résonance pour la sphère et deux modes de résonance, court et long pour les formes prolatae et oblate, l'un situé dans le spectre UV et l'autre dans le visible.

Les programmes réalisés sont valables pour les autres métaux nobles, Argent, Cuivre.

Comme perspectives, il serait intéressant de modéliser la réponse optique d'un ensemble de nanoparticules métalliques à travers la théorie des milieux effectifs.

## **Bibliographie**

## Bibliographie :

- [1] Blackman, A. John. *Metallic Nanoparticles*. Oxford, Elsevier, 2009
- [2] Stetsenko M. O. and al. *Optical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies on a Glass Surface*. *Nanoscale Research Letters*, 12:348. 2017.
- [3] L. A. Dykman , N. G. Khlebtsov. *Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects Acta naturae* 3, 2 (9) 2011.
- [4] Diane Elodie Djoumessi Lekeufack, *Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en Photocatalyse*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2013.
- [5] Baffou, Guillaume. *Gold nanoparticles as nanosources of heat*. *Focus, Photonic devices and applications, photoniques*. Special EOS issues 2. <https://www.photoniques.com>
- [6] Dykman, Lev and Khlebtsov, Nikolai. *Gold nanoparticles in biology and medicine: recent advances and prospects*. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 2256–2282
- [7] Guillot, Nicolas *Propriétés optiques de nanoparticules métalliques et application aux nanocapteurs par exaltation de surface*. Thèse Doctorat en Sciences de l'Université Paris 13. 2012
- [8] Senoudi, Assia. *Etude des propriétés optiques des nanostructures métalliques par la méthode des éléments finis*. Thèse Doctorat. Université de Tlemcen, 2010.
- [9] [Or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-dor/synthese-et-fonctionnalisation.html?L=6](http://or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-dor/synthese-et-fonctionnalisation.html?L=6)
- [10] Drouin, Mélina. *Utilisation de nanoparticules d'or plasmoniques pour le relargage contrôlé de médicaments et la détection d'ATP en milieu cellulaire* thèse Maîtrise en chimie, 2017.
- [11] [or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-dor/synthese-et-fonctionnalisation.html?L=6](http://or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-dor/synthese-et-fonctionnalisation.html?L=6)
- [12] Abécassis, B. *Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or*. Thèse Doctorat, Ecole Polytechnique, France, p189, 2008.
- [13] Jiaqi, Dong. *Synthesis of precision gold nanoparticles using Turkevich method*. *Kona*. 10; 37: 224–232, 2020.
- [14] Thompson David, *Michael Faraday's recognition of Ruby Gold: The birth of modern nanotechnology*. *Gold Bulletin* 40(4):267-269.
- [15] Beldjilali Mouhamed, Zenasni Ammar, *Biosynthese et applications des nanoparticules d'argent*. Mémoire Master Univ. Ain Témouchent, 2017.
- [16] Pooja M. Tiwari and al., *Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications*. *Nanomaterials*. 1, 31-63, 2011.
- [17] Sundus Jabeen Amina, *A Review on the Synthesis and Functionalization of Gold Nanoparticles as a Drug Delivery Vehicle*. *International Journal of Nanomedicine*. 15 9823–9857, 2020.
- [18] Leonaviciene, Laima and al. *Effect of Gold Nanoparticles in the Treatment of Established Collagen Arthritis in Rats*. *Medicina (Kaunas)*; 48(2):91-10, 2012.
- [19] Bokseveld, Maxime. *Elaboration et caractérisation de nanoparticules hybrides pour la microscopie multiphotonique et la thérapie ciblée du cancer*. Thèse Doctorat Université de Lyon, 272, 2016.
- [20] Carabineiro Sonia A. C. *Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for the Oxidation of Alcohols and Alkanes*. *Front. Chem*. 2019.
- [21] Victor I. Boev, *Flexible Ureasil Hybrids with Tailored Optical Properties through Doping with Metal Nanoparticles*. *Langmuir*, 20, 23, 10268–10272, 2004.
- [22] 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.
- [23] [or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-dor/nanoelectronique.html?L=472](http://or-nano.insp.upmc.fr/les-nanoparticules-dor/nanoelectronique.html?L=472)
- [24] Moulin, Etienne. *Accroissement de l'absorption lumineuse au sein de cellules solaires à couches minces de silicium par addition de nanoparticules et de nanostructures métalliques*. Thèse doctorat, Université Paul Verlaine, France 2018.

- [25] Drude, P. Théorie électronique du métal. Annalen der Physik 1, 566, & 3, 369, 1900.
- [26] Palik, ED: Handbook of optical constants of solids. Elsevier 1998.
- [27] P.B. Johnson, R.W. Christy: Optical constants of the Noble metals. Phys. Review B. Vol. 6. N12, 4370-4379, 1972.
- [28] Alvarez M.M and al., Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. J. Phys. B. 101, 3706-3712, 1997.
- [29] C.F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by small particles. Wiley. 1983.
- [30] J.D. Jackson, Classical electrodynamics. 3<sup>ième</sup> edition. John Wiley, 1999.
- [31] Grand, Johan and al, Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles : Experiments and Theory. Plasmonics 1: 135–140, 2006.

## Résumé :

Aujourd'hui, les nanomatériaux, en particulier les nanoparticules de métaux nobles, provoquent fort intérêt pour la communauté scientifique, qu'elle soit de la part de chimistes ou physiciens. Les nanoparticules ont des applications importantes dans l'optique, la médecine, les communications et les biocapteurs....etc. Grâce aux avancées technologiques couplées à la puissance de calcul, il est devenu facile de déterminer la réponse optique des nanoparticules métalliques de formes arbitraires. Cette réponse se caractérise par des spectres d'absorption, et de diffusion. L'énergie absorbée par la nanoparticule va alors induire une oscillation collective des électrons due à l'interaction de Coulomb à l'échelle nanométrique. Ce phénomène est appelé plasmon de surface localisé. Le maximum de la réponse optique est appelé résonance plasmonique de surface ou SPR. De cette propriété découle deux caractéristiques majeures pour les nanoparticules d'or: l'accroissement de l'absorption photonique et l'exaltation du champ électrique près de la surface des nanoparticules. Les fréquences optiques se situent entre 400 à 800 nm.

Dans ce travail nous allons déterminer théoriquement et numériquement les différents spectres optiques d'une nanoparticule d'Or de forme sphéroïdale placée dans un milieu diélectrique et examiner l'effet des facteurs géométrique et physique sur la réponse optique.

**Mots Clés :** Nanoparticules d'Or, résonance plasmon de surface, diffusion lumière approximation quasi statique, langage python.

## Abstract :

Today, nonmaterial's in particular nanoparticles of noble metals, arouse strong interest for the scientific community, whether on the part of chemists or physicists. Nanoparticles have important applications in optics, medicine, communications and biosensors....etc. Thanks to technological advances coupled with computing power, it has become easy to determine the optical response of metallic nanoparticles of arbitrary shapes. This response is characterized by absorption and scattering spectra. The energy absorbed by the nanoparticle will then induce a collective oscillation of the electrons due to the Coulomb interaction at the nanometric scale. This phenomenon is called localized surface plasmon . The maximum of the optical response is called surface plasmon resonance or SPR. This property results in two major characteristics for gold nanoparticles: the increase in photon absorption and the enhancement of the electric field near the surface of the nanoparticles. Optical frequencies are between 400 to 800 nm.

In this work we will theoretically and numerically determine the different optical spectra of a spheroidal gold nanoparticle placed in a dielectric medium and examine the effect of geometric and physical factors on the optical response.

**Keywords:** Gold nanoparticles, surface plasmon resonance, light scattering, quasi-static approximation, python language

## ملخص :

اليوم، تثير المواد النانوية ، ولا سيما الجسيمات النانوية من المعادن النبيلة، اهتمامًا كبيرًا بالمجتمع العلم ، سواء من جانب الكيميائيين أو الفيزيائيين. للجسيمات النانوية تطبيقات مهمة في البصريات والطب والاتصالات وأجهزة الاستشعار الحيوية .... الخ. بفضل التقدم التكنولوجي المقترن بقدرة الحاسوبية، أصبح من السهل تحديد الاستجابة الضوئية للجسيمات النانوية المعدنية ذات الأشكال العشوائية. تتميز هذه الاستجابة بأطياف الامتصاص والانتشار. ستؤدي الطاقة التي تمتصها الجسيمات النانوية بعد ذلك إلى تذبذب جماعي للإلكترونات بسبب تفاعل كولوم على مقياس نانومتر. هذه الظاهرة تسمى بلازمون سطحي موضعي. الحد الأقصى للاستجابة الضوئية يسمى صدى البلازمون السطحي أو SPR. ينتج عن هذه الخاصية خاصيتان رئيسيتان لجسيمات الذهب النانوية: زيادة امتصاص الفوتون وتعزيز المجال الكهربائي بالقرب من سطح الجسيمات النانوية. تتراوح الترددات الضوئية بين 400 و 800 نانومتر.

في هذا العمل، سنحدد نظريًا و رقميا الأطياف البصرية المختلفة لجسيم نانوي ذهبي إهليجي الشكل موضوع في وسط عازل للكهرباء ونفحص تأثير العوامل الهندسية والفيزيائية على الاستجابة الضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية الذهبية، بلازمون سطحي رنيني، انتشار ضوئي، التقريب شبه الساكن، لغة بايثون