

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Abou Bekr Belkaid
Tlemcen Algérie



جامعة أبي بكر بلقايد



Faculté des sciences - Département de physique

Unité de recherche matériaux et énergies renouvelables



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de :
MASTER en Physique

Option : Matériaux, Systèmes et Energies Renouvelables

Présenté par:

MENOUAR Abdessami

Thème

**Simulation des propriétés électriques des
nanoparticules d'or sphériques**

Soutenu à Tlemcen, le 23 / 06/ 2015 devant le jury composé de :

Président :	Pr. KALAJDI Djamel	Université de Tlemcen
Examineurs :	Dr. BENYOUCEF Abdellah	Université de Tlemcen
Encadreur :	Pr. GHELLAI Nassera	Université de Tlemcen
Co- Encadreur :	Dr. CHIALI Anisse	EPST Tlemcen

Année universitaire : 2014-2015

Remerciement

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué à l'unité de recherche de la Matière et des Energies Renouvelables (UMER) de la faculté des Sciences de l'université de Tlemcen.

Pour commencer, je tiens à remercier ma directrice de mémoire, la professeur Mme Nassera GHELLAI, 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 reconnaissant 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.

Merci aussi à Dr Chiali Anisse co-directeur de ma thèse, pour avoir suivi mon travail avec un grand intérêt. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier aussi Melle Kermad Amina, maître assistant au Centre Universitaire Relizane qui m'a fourni son aide, et ses précieux conseils tout au long de ce modeste travail.

Nous sommes très honorés de la présence à notre jury de thèse de :

Monsieur KALAJDI Djamel Professeur à l'Université de Tlemcen. Nous le remercions infiniment pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury.

Monsieur BENYOUCEF Abdellah, Docteur à l'Université de Tlemcen. Nous le remercions de nous avoir honorés par sa présence et d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Mes sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont participé de prêt ou de loin à ma formation et à tous ceux qui m'ont enrichi de leurs connaissances.

Je dédie ce travail

A mon cher père

A ma chère mère

A mes chers frères

A toute la famille

A tous mes amis

Table de matière

Introduction générale	3
Chapitre1 : Etude bibliographique	6
Introduction	7
I Histoire des nanoparticules d'Or	8
II Méthodes d'élaboration des nanoparticules d'Or	10
1 Synthèse des nanoparticules par approche «top-down»	11
• La mécanosynthèse	11
• La lithographie	11
2 Synthèse des nanoparticules par approche «top-down»	12
2.1 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique	12
• La pyrolyse laser	12
• La synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD)	13
2.2 Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale)	13
• La réduction	13
• Le procédé sol- gel	18
• La décomposition chimique	19
2.3 Méthodes biologiques (Biosynthèse).....	20
III Les applications des nanoparticules d'Or	22
1- Applications dans le domaine de l'optique.....	22
1.1 Coloration de verres ou d'autres matériaux	22
1.2 Les biocapteurs	22
2- Applications en catalyse	22
3- Nanoparticules d'or en biologie : diagnostic et thérapie.....	23
3.1 Agents de contraste pour la localisation des tumeurs	23
3.2 Radio-sensibilisation par des nanoparticules d'Or	23
3.3 Thérapie par photo-thermie	24
Conclusion	24
Chapitre 2 : Propriétés principales des nanoparticules d'or	26
Introduction	27

Table de matière

I. Propriétés électroniques	27
1- Effet quantique de nanoparticule d'or	27
2- Blocage de coulomb et escalier de coulomb	28
II. Propriétés catalytiques	29
1- L'or acquiert un statut de « catalyseur ».....	29
2- L'or pour catalyser des réactions organiques	31
III. Propriétés optiques	31
1- Définition.....	31
2- Type de plasmon.....	32
• Plasmon de volume	32
• Plasmon de surface délocalisée	33
• Plasmon de surface localisée (LSP)	33
3- Stratégies pour déplacer la résonance de plasmon	35
• Effet de taille	35
• Effet de forme	36
• Effet de l'environnement (Constante diélectrique)	37
Conclusion	37
Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations	39
Introduction	40
I. Théorie de mie	40
II. Simulation	44
1. Effet de l'environnement	45
2. Effet de la taille sur l'absorption et la diffusion	47
3. Effet de la taille sur le champ électrique	49
Conclusion.....	51
Conclusion générale et perspectives	52
Bibliographie	55
Liste des figures	59

Introduction générale

L'essor des technologies à l'échelle nanométrique, les nanotechnologies, permet le développement d'applications innovantes. De nombreux dispositifs médicaux contenant des nanomatériaux sont en cours de développement et certains sont déjà commercialisés

Les métaux sont à l'échelle macroscopique ou microscopique peu réactifs, sauf dans certaines circonstances (oxydoréduction). Un échantillon macroscopique d'un métal semble inerte chimiquement. Par contre, à l'échelle nanométrique, les nanoparticules métalliques ont un comportement souvent radicalement nouveau. Par exemple :

- Le nano-argent est un puissant bactéricide. C'est la nanoparticule la plus produite industriellement, devant celles de carbone (fullerènes). Il est employé dans le domaine pharmaceutique, agroalimentaire (pesticides ou emballages), textile (anti-odeurs), électroménager, cosmétiques (déodorants).
- A l'échelle nanométrique, l'Or ne se présente plus comme un métal doré. Les longueurs d'onde qu'il absorbe dépendent de la taille de la nanoparticule. De plus, il est biocompatible : il se fixe sur des anticorps ou autres molécules biologiques. Les nanoparticules d'or ont la particularité de se regrouper près des tumeurs cancéreuses, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour localiser et détruire ces tumeurs, d'où notre intérêt pour les nano particules d'Or.

Les progrès technologiques de l'instrumentation scientifique (fabrication et caractérisation) ont permis aux scientifiques de créer, observer et étudier ces nanoparticules. Plus particulièrement, l'interaction de la lumière avec des nanoparticules métalliques a fait (et continue de faire) l'objet de nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théorique. Dépendant de la géométrie, de la nature du métal et du milieu environnant, la réponse optique de systèmes métalliques confinés présente des propriétés optiques très remarquables. En effet une bande d'extinction optique est observée dans la région spectrale du visible. Celle-ci est due à la « Résonance plasmon de surface » (SPR pour Surface Plasmon Résonance) qui correspond à la réponse collective des électrons de conduction sous l'effet d'une excitation électromagnétique.

Introduction générale

L'excitation de ces Plasmon de surface s'accompagne d'une exaltation du champ électrique autour des ces nanoparticules et d'une absorption spectrale sélective de la lumière [1]. L'étude et l'exploitation de ces propriétés optiques très spécifiques rentre dans le domaine de recherche très actif qu'est la « plasmonique » [2-4].

La complexité de la fabrication et de la caractérisation de ce type de structures rendent les études expérimentales systématiques très coûteuses en temps et en argent. Le développement de méthodes de modélisation précises et rapides est donc primordial pour une étude préalable, ou en parallèle, de ces structures, d'où l'intérêt de notre sujet [5].

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé l'approche BEM (Méthode des éléments de frontière) développé par J.garcia de Abajo et A.howie [68]. En effet, cette approche à pour but de décrire le comportement des nanoparticules d'or vis-à-vis de la lumière afin d'étudier leurs caractéristiques optiques. Pour cela nous avons utilisé le langage Matlab à travers une boîte **MNPBEM**, qui n'est autre qu'une boîte à outils (Toolbox), pour la simulation des nanoparticules métalliques.

Cette thèse se compose en trois chapitres.

Le premier chapitre est une étude bibliographique. On a commencé par leur historique, puis on a présenté leurs méthodes d'élaborations ainsi que leurs différents domaines d'application

Dans **le deuxième chapitre**, nous présentons leurs propriétés électroniques, catalytiques, optiques.

Au niveau des propriétés optiques nous avons abordé le « plasmonique » et l'influence de la forme et de la taille des nanoparticules sur ce dernier.

Dans le dernier chapitre consacré à la modélisation, nous avons commencé par présenter notre modèle qui n'est autre que le modèle de Mie ainsi ses différents paramètres indispensables pour pouvoir modéliser le comportement des nanoparticules d'Or.

Introduction générale

Dans notre simulation, nous sommes intéressés aux propriétés optiques des nanoparticules d'Or en fonction de la taille et la morphologie de ces dernières, de plus nous avons mis en évidence l'influence du milieu sur leur section efficace de diffusion ainsi que sur le paramètre absorption.

Enfin, nous terminons avec une **conclusion** générale de la thèse et des perspectives.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies connaissent depuis une quinzaine d'années un formidable essor, grâce au développement de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse. Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre, et plus largement pour les dimensions nettement submicroniques. Aux très petites échelles, de nouveaux phénomènes apparaissent (effets de taille, effets quantiques, etc.) [6].

- **Les nanosciences** étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.
- **Les nanotechnologies** Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm). Les nanotechnologies se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques[7].

Le marché des nanotechnologies est devenu très important depuis le début des années 90. C'est à cette époque qu'on a découvert le potentiel de toutes les applications transversales possibles entre les différents secteurs. En 2010, l'impact économique des nanotechnologies devrait se répartir sur trois grands secteurs : les nanomatériaux, l'électronique et la pharmaceutique (**Figure 1**).

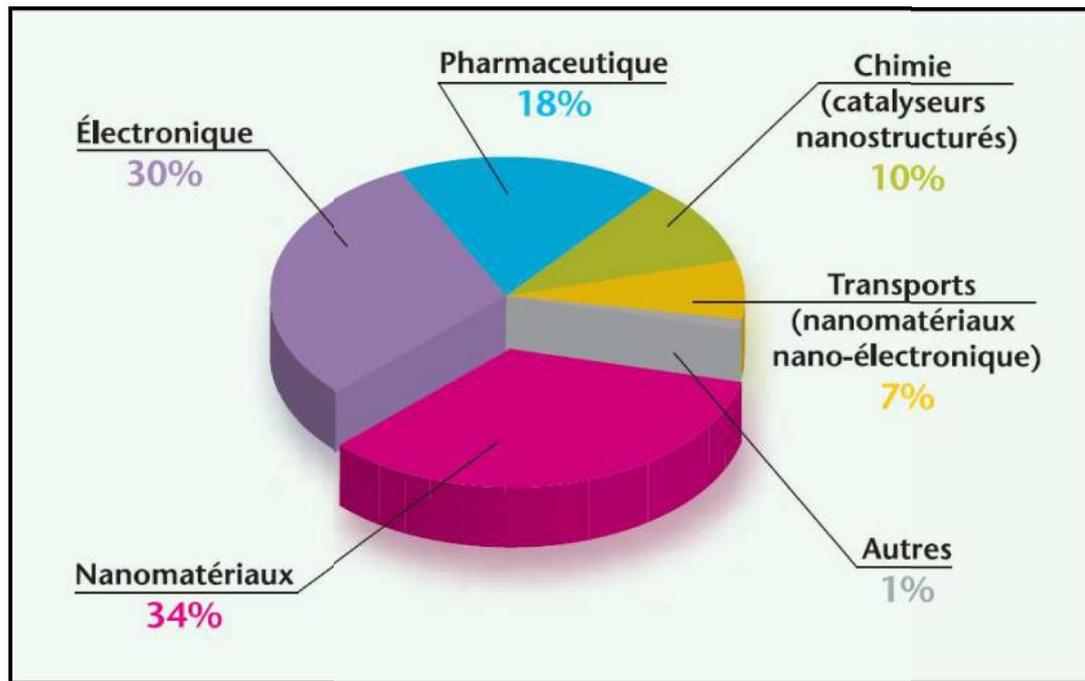


Figure 1 : Répartition en pourcentage de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010 [8].

I. Histoire des nanoparticules d'Or

Les nano particules relèvent de la nanotechnologie, qui est un domaine fortement exploré et étudié ces dernières années par la communauté scientifique [9]. Une nanoparticule est une particule de l'ordre du nanomètre : $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$. soit un milliardième de mètre, on parle de nanoparticules lorsque ces derniers ont une taille comprise entre le nanomètre et la centaine de nm. Ces nanoparticules contiennent un nombre fini d'atomes : 40-50 atomes pour une particule de 1nm, plusieurs million d'atomes pour une particule de 100 nm [10].

Du fait de leur très petite taille, leur structure et leur forme, les nanoparticules possèdent des propriétés uniques, différentes de celle du matériau massif, ces nouvelles propriétés mènent à différentes applications potentielle dans des domaines variés allant de la physique, à la chimie et à la biotechnologie...etc.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

La synthèse de solutions colloïdales de métaux noble est connue depuis l'antiquité romaine. On les utilisait par exemples pour colorer les verres et les vitraux.

L'une des pièces les plus connues est la coupe Lycurgue datant du 4^{ème} siècle avant J.C. dont le verre dichroïque qui constitue la coupe change de couleur selon l'éclairage : Si elle est éclairée par l'intérieur (lumière transmise), sa couleur devient rouge et si elle est éclairée par l'extérieur (lumière réfléchi) sa couleur devient verte. (**Figure 2**).



Figure 2: Coupe de Lycurgue [11].

C'est en 1857, **Michael Faraday** synthétise la première solution de nanoparticules d'Or pure [11]. Et il a expliqué comment ces dernières peuvent affecter la couleur des fenêtres des églises.

En **1908**, **Gustav Mie**, était le premier à fournir une explication de la dépendance des couleurs des verres aux dimensions du métal, et de son type, en se basant sur les équations de **Maxwell** [12].

Au début des années 90 on assiste à une véritable « ruée vers les nanoparticules d'Or », en effet le nombre de publications concernant ces études connaissent une montée exceptionnelle (voir **Figure 3**) [13].

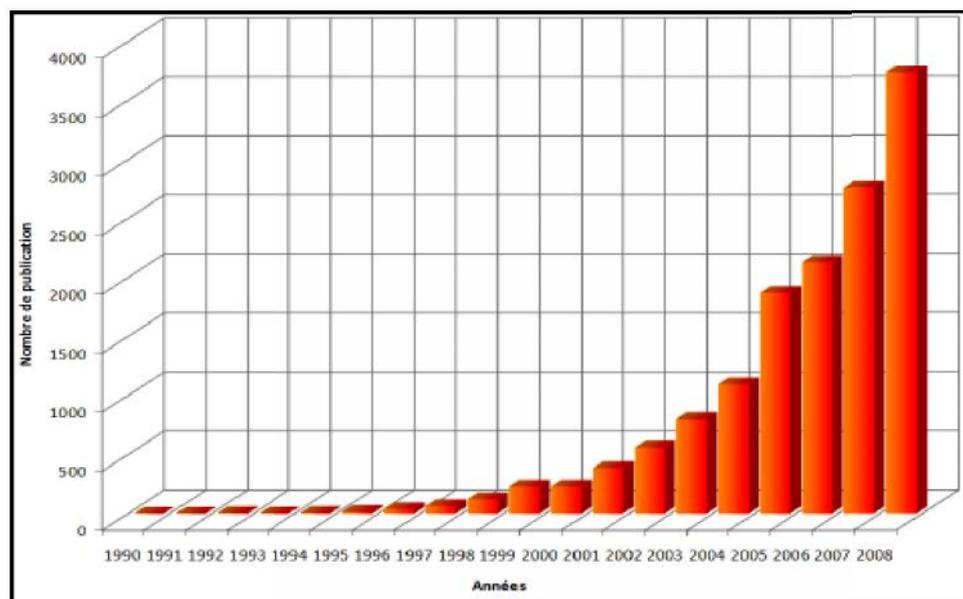


Figure 3 : nombre de publications comportant le mot-clé « Or et nanoparticules »
"Relevées sur le site de ISI Web of knowledge (topic) en2009 "

II. Méthodes d'élaboration des nanoparticules d'Or

La synthèse des nanoparticules métalliques s'effectue aujourd'hui par deux principales approches résumées sur **la figure 4**. Il s'agit de l'approche « top-down » et de l'approche « bottom-up »

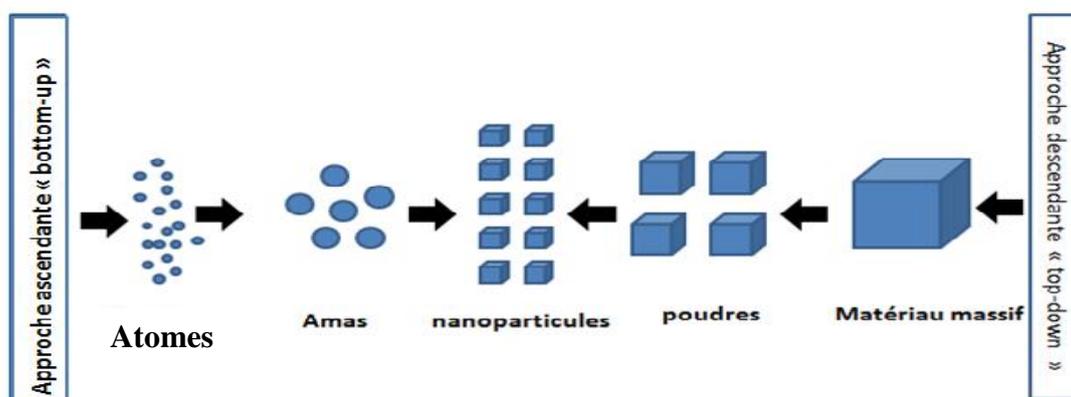


Figure 4 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux.

1- La synthèse des nanoparticules d'or par l'approche « top-down »

Partant d'un matériau massif, elle consiste à transformer ce dernier en petites particules de taille nanométrique, dans ce cas les nanoparticules sont principalement fabriquées par réduction de taille des fragments de métaux ou d'oxydes métalliques.

Deux méthodes incluent dans cette approche

- ***La mécanosynthèse :***

C'est un procédé de la métallurgie des poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau. Il consiste à broyer des poudres métalliques pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. Cette technique est très élaborée et nécessite énormément de temps, de plus l'efficacité et le rendement ne sont pas toujours au rendez-vous [14].

- ***La lithographie***

La lithographie consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans une couche de résine polymère photosensible déposée à la surface d'un substrat. La résine à exposer à un rayonnement (UV, X...) ou à un faisceau de particules chargée (électrons, ion).

La lithographie permet de contrôler plus facilement la morphologie et l'organisation des nano-objets sur une surface. Bien que cette approche permette de contrôler avec précision la taille, la forme et la position de la structure. La qualité de la structure n'est pas toujours optimale à cause des défauts (cristallin) générés lors de l'élaboration. De plus le temps d'élaboration est long et l'inconvénient majeur est sa limite de résolution du fait notamment des problèmes de diffraction liés à la longueur d'onde du rayon utilisés (X ou UV) [15,16].

2- La synthèse des nanoparticules d'or par l'approche « bottom-up »

La fabrication des nanoparticules selon cette approche consiste en la construction de structure atome par atome ou molécule par molécule. Les procédés d'élaboration des nanoparticules par cette approche reposent de façon générale sur des voies de transformation physique et chimique [17].

2.1 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique :

- **La pyrolyse laser**

C'est une interaction entre les jets croisés d'un faisceau infrarouge CO_2 et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction entraînant la dissociation des précurseurs et la formation des nanoparticules dont la taille est de l'ordre de 10 à 50nm de diamètre avec une dispersion en taille étroite. Cette méthode est utilisée pour produire des nanoparticules sphériques d'une pureté extrême de faible diamètre, de faible distribution de taille et avec un faible taux d'agglomération [18, 19].

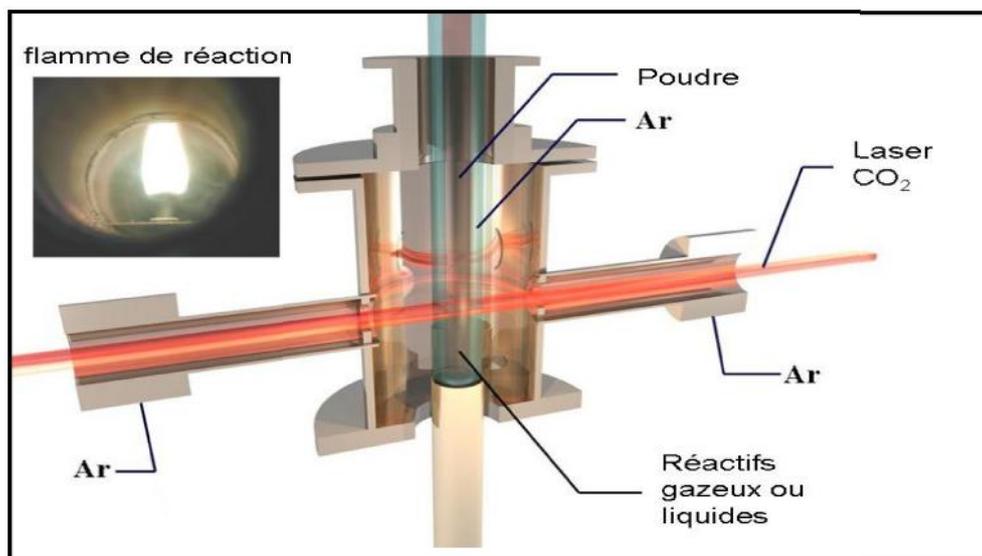


Figure5 : Principe de la pyrolyse laser : Interaction entre un faisceau laser infrarouge et un précurseur gazeux ou liquide [20].

- **Synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD)**

Elle repose sur la décomposition d'un précurseur gazeux qui adhère et s'accumule sur un substrat (plaquette de silicium ou lamelle de quartz). En général, un catalyseur est déposé à la surface du substrat permettant ainsi d'activer la réaction chimique entre le substrat et le précurseur gazeux. Ce procédé est probablement l'approche « bottom-up » la plus utilisée aujourd'hui pour la préparation des nanotubes, des nanofils et des nanoparticules [21][22].

2.2 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique :

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation de dispersions nanométriques dans les matrices. La première utilisation de la méthode colloïdale remonte à Faraday qui dès 1857 a préparé des colloïdes d'or. Parmi ces dernières on distingue en général : Les réductions (chimique, électrochimique ...), les méthodes classiques (sol-gel) et la décomposition thermique [23].

- **La réduction**

La réduction d'ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou biologique ou encore par la production d'espèces réductrices comme des radicaux ou des électrons par radiolyse, photolyse ou sonochimie.

Réduction chimique : L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et les principaux réactifs sont les suivants : **Sel métallique + Solvant + Réducteur + surfactant**

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène...) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques et en ce qui concerne le surfactant.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Il joue le rôle d'agent protecteur des particules métallique en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent.

La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlées par les paramètres tels que la cinétique de réduction et la nature du stabilisant. On distingue trois processus de réduction :

- Réduction par les alcools (synthèse polyol).
- Réduction par le citrate et l'hydrazine.
- Réduction par les borohydrures [24, 25].

Réduction chimique en milieu micellaire : Les nanoparticules peuvent être obtenues en présence de micelles directes ou inverses. Dans le cas d'une synthèse de micelles directes, lorsqu'on est en présence d'une faible concentration de tensio-actifs, On obtient des nanoparticules sphériques. Cependant, en augmentant la concentration de tensio-actifs les micelles ont tendance à s'allonger pour former des nanoparticules sous forme bâtonnets.

La synthèse en milieu micellaire inverse s'effectue lorsqu'on est en présence d'une forte concentration en solvant organique et faible quantité d'eau. Les nanoparticules métalliques sont obtenues en ajoutant une solution aqueuse de réducteur à une microémulsion dont la phase aqueuse contient les sels métalliques, la taille de la micelle inverse est directement reliée à la quantité d'eau solubilisée au cœur de la micelle. La taille des nanoparticules croît avec l'augmentation de la taille de la micelle inverse.

La forme des nanoparticules obtenues dépend de la forme des micelles initiales utilisées. Les particules ainsi obtenues sont stabilisées par la couche surfactant. En solution, les surfactants forment des micelles dont la structure dépend du solvant et de la concentration en surfactant.

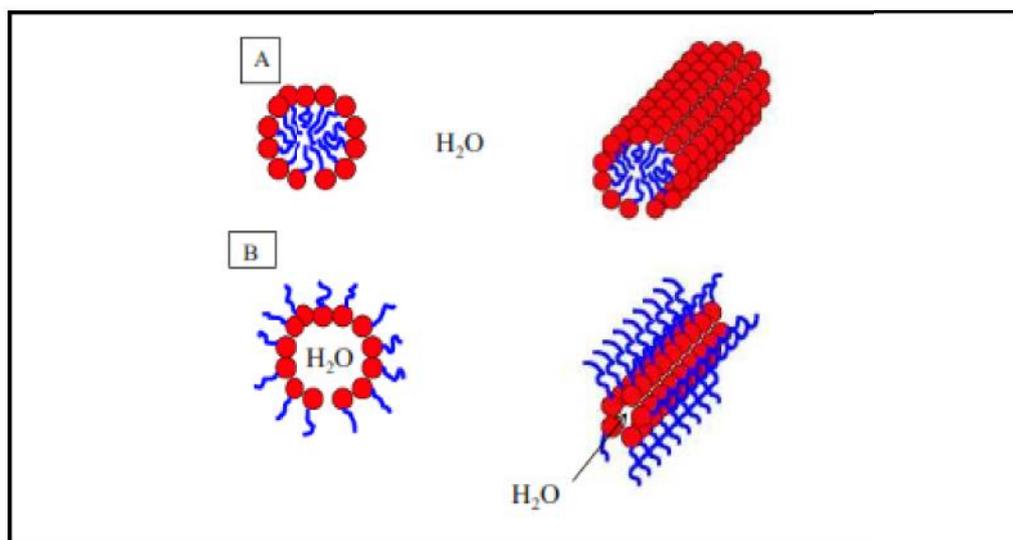


Figure 6 : Schéma représentatif des micelles directes (A) et inverses (B) de forme sphérique et cylindrique [26-28].

Réduction électrochimique : Cette voie de synthèse consiste à réduire des sels métallique en solution au contact d'une électrode en appliquant une différence de potentiel inférieure au potentiel au repos du métal. La figure (7) représente un schéma expérimental de réduction électrochimique d'un métal en présence d'agent stabilisant. Les ions métalliques sont réduits à l'anode pour former des atomes qui vont s'agréger pour former des nanoparticules. Cette méthode implique des conditions contraignantes telles que l'utilisation des ultrasons et d'un courant d'électrolyse constant.

Dans ces conditions, il est difficile de contrôler l'uniformité des nanoparticules. Les particules obtenues par cette méthode sont de forme quelconque et possède une grande dispersion de taille [29, 30].

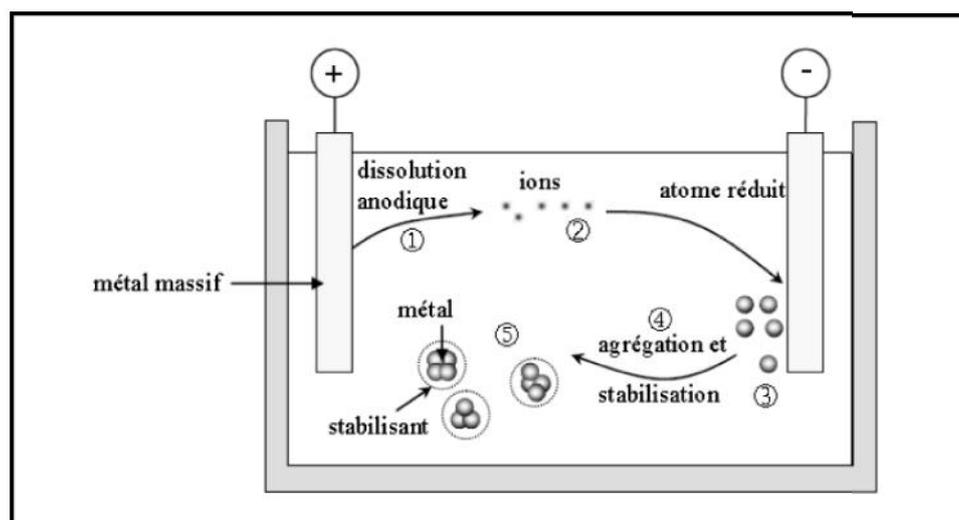


Figure 7 : Formation électrochimique des nanoparticules [31]

Réduction par irradiation micro-ondes, radiolyse, photochimie et sonochimie : Lors des réactions par irradiation micro-ondes, radiolyse, photochimie et sonochimie, des molécules excitées sont produites en solution formant ainsi des électrons et/ou des radicaux qui vont ensuite réduire les ions métalliques [32].

Pour la radiolyse, les irradiations électromagnétiques produisent des espèces réductrices qui vont à leur tour réagir avec les précurseurs pour former des nanoparticules, la radiolyse présente un inconvénient majeur car elle nécessite l'utilisation d'un accélérateur de particules.

Pour la réduction par **photochimie**, la réaction se déroule dans l'eau ou l'éthylène glycol par irradiation continue d'onde UV. Elle permet de synthétiser des nanoparticules par photo irradiation d'une solution de sel métallique en présence du polymère (vinyle alcool) (PVA) ou le polymère (vinyle pyrrolidone) (PVP). Au cours de cette réaction, le sel métallique absorbe la lumière UV et génère un état électronique excité qui va réagir avec le réducteur. Le sel métallique est réduit graduellement en ions pour former les atomes. Ces atomes vont jouer le rôle de site de nucléation pour la croissance de nanoparticules, le polymère pourrait avoir des interactions sélectives entre les différents plans cristallins de la nanoparticule favorisant ainsi la croissance suivant une direction tout en réduisant la croissance dans une autre direction.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Aussi il est possible de contrôler la taille et la forme des particules en variant les concentrations du sel métallique et du polymère [33,34].

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons. Dans un liquide, le passage d'ondes sonores, développe des microcavités dont le volume augmente et diminue alternativement selon la fréquence du champ appliqué. La sonochimie est une méthode attractive pour la préparation de nanoparticules métalliques.

La réduction par irradiation microondes est une méthode simple et rapide permettant d'obtenir des nanoparticules à des faibles températures et pressions [35, 36].

Synthèse par méthode « Template » (moule) : Cette technique est basée sur l'utilisation d'une membrane nanoporeuse inorganique ou organique (alumine, silicium ...) considérée comme moule imposant sa morphologie au matériau final.

La Figure 9 représente le principe de préparation de particules par la méthode Template et peut-être résumée de la manière suivante : Tout d'abord, une faible quantité de métal est pulvérisé sur la membrane de façon à former un film conducteur qui recouvre l'une des faces de la membrane. Une fois le film conducteur formée, le remplissage des pores de la membrane peut alors être effectué soit par synthèse chimique, électrochimique, injection haute pression de sels fondus ou par sol-gel.

La croissance des nanoparticules s'effectue par la suite par électrochimie à partir du film qui joue le rôle d'électrode. Les nanoparticules ainsi formées sont récupérées après dissolution de la membrane et sont facilement dispersées dans divers solvants. Bien que cette méthode permette d'obtenir des nanoparticules possédant une faible distribution en taille.

Il subsiste néanmoins quelques inconvénients dont les plus importants sont l'élimination de la membrane et un faible rendement par cette méthode.

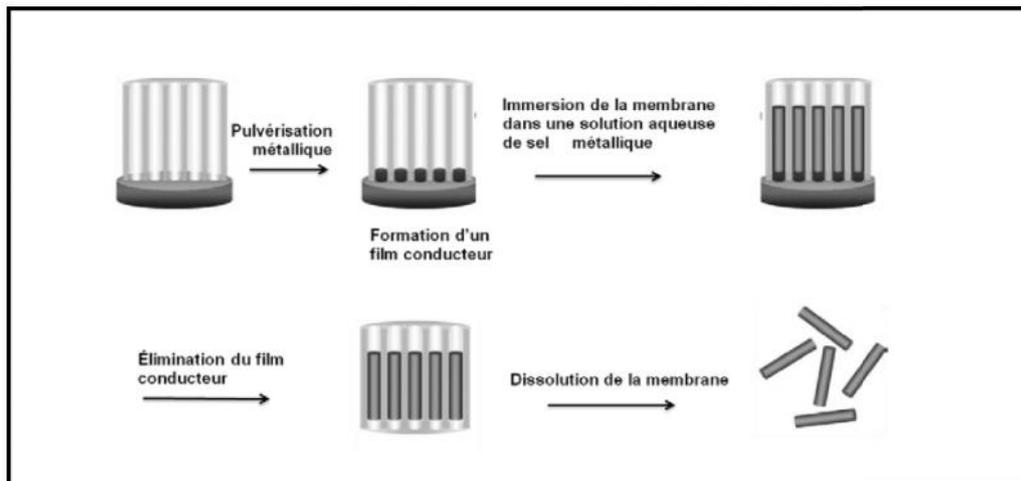


Figure 9 : Schéma de principe de la méthode « *Template* » [37, 38].

- **Technique sol-gel**

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Cette technique permet de produire des nanoparticules à partir de solution colloïdales, le procédé sol-gel consiste tout d'abord l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir des précurseurs chimiques en solution. Par la suite, on peut évoluer ce « sol » par le biais de réaction chimique, en un réseau solide tridimensionnel. Le système est alors dans l'état de « gel ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les capteurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [17].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

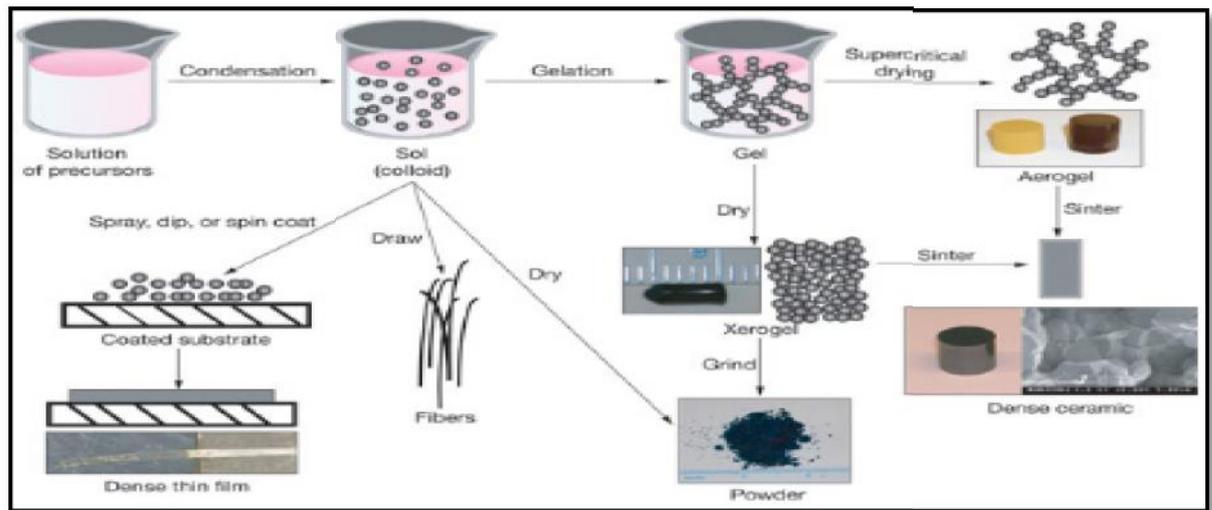


Figure 8 : Schéma de principe du procédé sol-gel [20].

- *Décomposition chimique*

Les précurseurs métalliques les plus utilisées sont des complexes organométalliques. La décomposition thermique de ces précurseurs métalliques induit la séparation entre les atomes métalliques et la partie organique. La solubilité des atomes diminue fortement entraînant la sursaturation du milieu ce qui conduit à la précipitation des particules.

Des solvants organiques ou des molécules toxiques laissent des traces aux alentours des nanoparticules qui limitent parfois leur utilisation dans certains domaines d'application. De nos jours on utilise peu ou pas de produits toxiques ou nocifs pour l'environnement.

Pour palier à cet inconvénient, les chercheurs ont mis au point des méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques inspirées des systèmes biologiques [39, 40].

2.3 Méthodes biologiques (biosynthèse)

Réduction par des substances naturelles : La biosynthèse basée sur les extraits de plantes a attiré une attention particulière comme étant une alternative simple et fiable aux procédés chimiques et physiques.

Des chercheurs ont montré qu'il est possible d'obtenir en milieu neutre ou basique, des nanoparticules d'Or de taille bien définies, à partir d'amidon et de glucose extraits de la patate douce, de l'oignon et des carottes.

L'amidon qui forme une couche protectrice autour des nanoparticules va apporter de nouvelles propriétés à ces dernières. Cette synthèse présente un intérêt pour des applications biologiques.

De plus, le glucose et l'amidon sont des molécules biologiques présentes en grande quantité dans la nature. Ce qui rend cette méthode comme une méthode alternative aux méthodes conventionnelles de synthèse [41].

Réduction par des organismes uni ou multicellulaire : Cette voie nécessite l'utilisation de microorganismes (bactéries) pour la formation des nanoparticules. Ce procédé peut être divisé en deux catégories les synthèses intercellulaire et les synthèses extracellulaires comme exemple, on peut citer la bio-minéralisation qui est une réaction de bio-réduction développée par certaines bactéries et utilisée comme mécanisme de défense par ces dernières [42, 43].

Dans la figure suivante nous représentons l'ensemble des méthodes.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

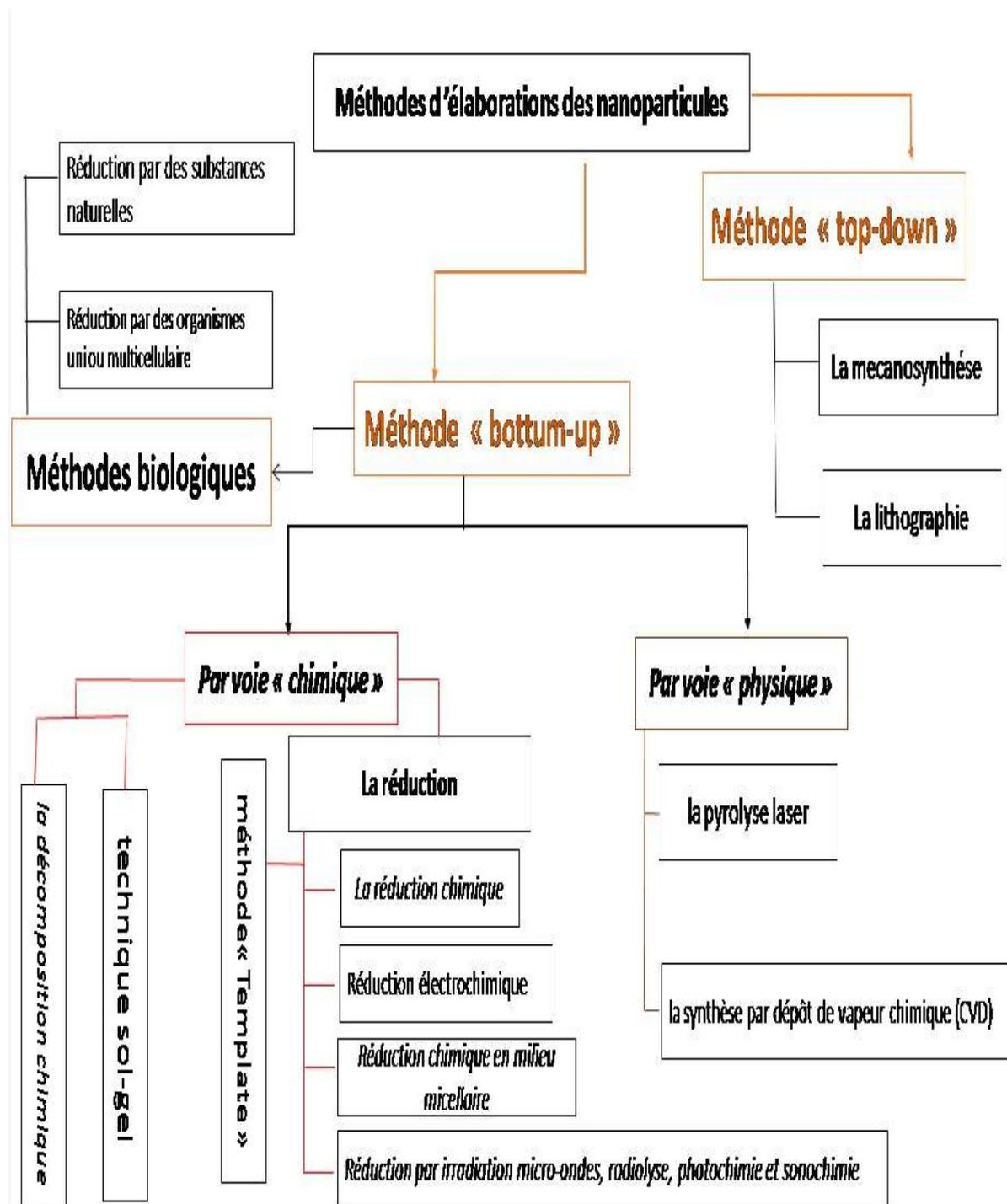


Figure10 : Méthodes d'élaboration des nanoparticules pour les approche « top-down » et « bottom-up » et les méthodes biologiques

III. Applications des nanoparticules d'Or

1- Applications dans le domaine de l'optique

1.1 Coloration de verres ou d'autres matériaux

L'inclusion de nanoparticules d'Or dans les verres a déjà été utilisée pour colorer des objets décoratifs au 4^{em} siècle avant J.C. C'est le cas de la coupe de Lycurgue. « La suite de l'application se situe dans l'histoire des nanoparticules » [44]
Plus récemment, la firme Nippon Paint a proposé d'inclure des nanoparticules d'or dans des peintures automobiles.

1.2 Les biocapteurs

En plus de leurs propriétés de brillance qui les rendent différents dans des milieux biologiques, les nanoparticules d'Or sont des candidats très intéressants pour des applications de détection grâce à leurs propriétés optiques importantes [45]. Un changement de couleur ou du signal UV-Visible peut s'observer en modifiant la distance inter-particules (liaisons avec certaines molécules, modification de la constante diélectrique du milieu) qui affecte directement la position spectrale de la résonance plasmonique.

2- Applications en catalyse

Après la démonstration, par Masatake Haruta (Japon) en 1987, de la capacité des petites nanoparticules d'Or à catalyser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, et ce même à température ambiante, les nanoparticules d'Or sont devenues le centre d'une grande activité scientifique.

3- Nanoparticules d'or en biologie : diagnostic et thérapie

Les nanoparticules d'Or dans le domaine de la biologie et de la thérapie sont excessives, car ce domaine de recherche progresse très rapidement ces dernières années. Le cancer est considéré aujourd'hui par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme l'une des principales causes de mortalité dans le monde. Plusieurs recherches sur le cancer se tournent vers l'utilisation des nanoparticules d'or pour le dépistage et le traitement de cette maladie [46].

3.1 Agents de contraste pour la localisation des tumeurs

Les nanoparticules d'or sont détectées par plusieurs techniques essentiellement basées sur leur interaction avec la lumière. En effet, les particules d'or sont considérées comme de bon agent de contraste, puisqu'elles absorbent et diffusent la lumière.

En plus des interactions avec la lumière visible, les interactions avec les électrons et les rayons X peuvent aussi être utilisées pour leur visualisation.

3.2 Radio-sensibilisation par des nanoparticules d'or

Parmi les traitements conventionnels des cancers, la radiothérapie occupe une place de choix, qu'elle soit pratiquée seule ou en combinaison avec une chimiothérapie.

Cette pratique consiste à irradier la tumeur par des radiations ionisantes, qui sont la plupart du temps des rayons X ou des électrons produits par des accélérateurs linéaires.

Même si les radiations sont appliquées localement, sur la tumeur, elles touchent inévitablement des tissus sains situés à proximité de la zone à traiter, y générant des dommages irréversibles.

Limiter la dose reçue limiterait les effets secondaires, et il est connu qu'adjoindre un traitement qui permet d'introduire a proximité de la tumeur des éléments a numéro atomique élevé, par exemple l'or, augmente localement la dose d'irradiation administrée a la tumeur.

3.3 Thérapie par photo-thermie

La thérapie anticancéreuse par hyperthermie permet l'ablation de tumeurs par chauffage, par exemple à l'aide de lasers. À nouveau ces traitements entraînent des lésions irréversibles dans les tissus sains traversés par le laser, d'autant plus importants que la puissance du laser est forte. Pour diminuer la puissance du laser appliqué, par exemple l'administration de nanoparticules d'or, peut y être associée. En effet la lumière qu'elles absorbent est rapidement convertie en chaleur, qui augmente l'hyperthermie générée localement par le laser [47].

Conclusion

Nous avons introduit ce chapitre par une brève définition des nanosciences et des nanotechnologies. Aussi un historique sur l'évolution des nanoparticules d'Or a été évoqué.

Nous nous sommes intéressés ensuite à décrire les deux méthodes d'élaboration des nanoparticules. Il s'agit du « bottom-up » et « top-down ».

A travers cette description, nous avons pu conclure que la première approche, le bottom-up est plus riche en terme de matériau, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique car il appelle à des procédés d'élaboration chimique et physique.

Cependant le top-down permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais dont le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. Il faut ajouter que le « top-down » nécessite principalement l'utilisation de méthodes mécaniques.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Enfin tous les avantages que présentent certaines de ces techniques, la synthèse des nanoparticules métalliques avec les techniques de chimie colloïdale reste la plus efficace, la plus fiable et la plus polyvalente.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons montré l'intérêt des nanoparticules à travers leurs applications dans plusieurs secteurs de notre quotidien.

Chapitre 2 :

Propriétés principales des nanoparticules d'Or

Introduction

Ce chapitre est dédié aux différentes propriétés des nanoparticules d'Or. Après un bref exposé des propriétés électroniques et catalytiques, nous allons étaler notre présentation Sur les propriétés optiques des nanoparticules d'Or, En effet la rescription de la bande plasmon, ces différents types et les effets de la taille, la forme et de l'environnement sur cette bande, feront l'objet du ce chapitre.

I. Propriétés électroniques des nanoparticules d'Or

1- Effet quantique de nanoparticule d'Or

L'électronique est le premier débouché industriel pour les producteurs d'Or car il permet de réaliser des contacte inoxydables et donc stable dans le temps. Les effets quantiques n'ont pas été observés dans les nanoparticules qu'à partir du moment où la synthèse a été bien maitrisée avec des tailles précisément contrôlées et une bonne reproductibilité. L'Or s'agit d'un métal dont le niveau de fermi (E_f) reste dans la bande de conduction, même pour des tailles de l'ordre du nanomètre (figure11). Ainsi un apport d'énergie extérieure promeut un grand nombre d'électrons vers la bande de conduction (BC). Les effets de quantification des niveaux d'énergies sont plus délicats à observer sauf dans quelques cas bien précis de nanoparticule de taille inferieur à 1.5nm et très mono-disperses.

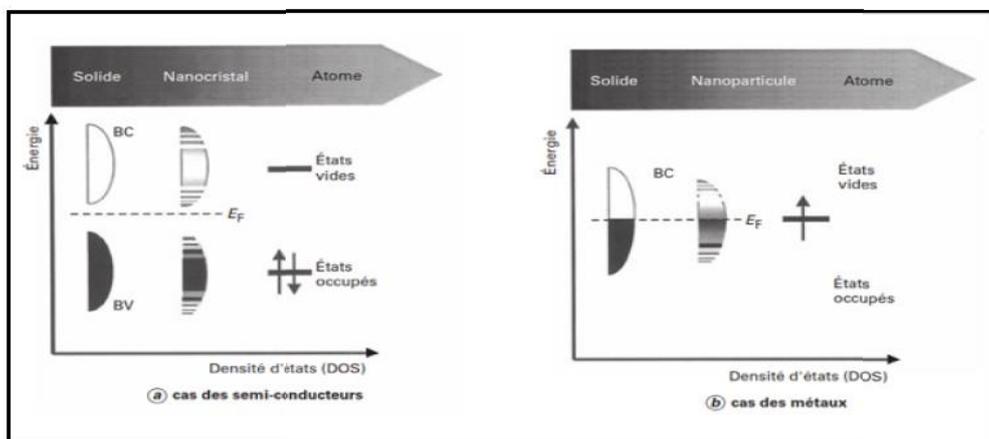


Figure 11 – Evolution des structures de bande quand la taille des objets diminue du solide massif à l'atome [48].

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

2- Blocage de coulomb et escalier de coulomb

L'état des électrons dans les petites particules met en jeu trois catégories d'énergies :

- L'énergie ΔE caractérisant l'espacement entre les états électronique discrets. C'est une situation intermédiaire entre un atome isolé (états discrets) et un cristal (bande d'énergie continue).
- L'énergie électrostatique E_c traduisant le cout énergétique à payer si l'on veut ajouter des électrons à la nanoparticule (répulsion coulombienne). Cette énergie est d'autant plus importante que la nanoparticule est tres petite.
- La troisième énergie pertinente est l'énergie d'agitation thermique KT .

La comparaison de ces énergies permet de comparer les nano-cristaux telle que E_c est habituellement bien supérieur à ΔE et KT et la réponse est alors dominée par les phénomènes de blocage de coulomb ou d'escalier de coulomb.

Ces phénomènes sont expérimentalement détectables lorsqu'une nanoparticule est isolée entre deux barrières tunnel (deux couches isolantes d'une fraction de nanomètre d'épaisseur) et la nanoparticule est alors appelé « l'ile » c'est par exemple le cas pour une nanoparticule d'or liée à un substrat conducteur via une très fine couche de molécules isolantes (figure12) avec une pointe STM, il est possible d'appliquer une différence de potentiel et suivant les condition, on peut observer deux régime en fonction des valeurs relative des résistances tunnel existant entre la nanoparticule et le substrat, d'une part, et la nanoparticule et la pointe d'autre part.

Si les deux jonctions tunnel sont symétriques, aucun électron ne peut pénétrer dans « l'ile » tant qu'une tension suffisante n'est pas appliquée. C'est le blocage de coulomb.

Si les jonctions ne sont pas symétriques les électrons passent un par un par effet tunnel vers la nanoparticule. Il faut alors appliquer une plus forte surtension pour forcer deux électrons à traverser simultanément la nanoparticule.

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

Cela se manifeste par des caractéristiques courant-tension en marche d'escaliers donnant lieu à l'escalier de coulomb.

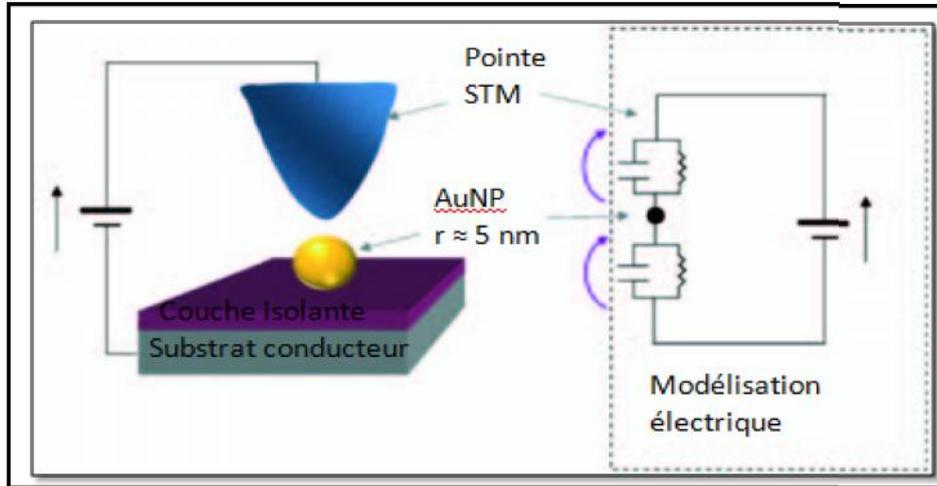


Figure12 : Principe des expériences de mesure des escaliers de Coulomb [49].

II. Propriétés catalytiques des nanoparticules d'Or

Un catalyseur est un composé chimique qui permet d'accélérer et d'orienter une réaction chimique vers la formation des produits désirés, et en général, dans des conditions plus douces de température et de pression.

1- L'Or acquiert un statut de « catalyseur »

Bien que l'Or ait longtemps été négligé par les chimistes du fait de son caractère inerte, quelques résultats expérimentaux publiés en 1973 ont montré que sous forme très divisée – le terme nanométrique n'était pas usité, il y a 35 ans – l'or semblait avoir des propriétés catalytiques.

Mais l'intérêt de la communauté scientifique pour l'activité chimique de l'Or s'est manifestée après la démonstration, par Masatake Haruta (Japon) en 1987, de la capacité des petites nanoparticules d'Or à catalyser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, et ce même à température ambiante.

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

Depuis, les nanoparticules d'Or sont devenues le centre d'une grande activité scientifique. Elles ont démontré des propriétés catalytiques à l'égard de nombreuses réactions chimiques.

Oxydation du CO : Les nanoparticules d'Or sont un catalyseur très efficace de la réaction d'oxydation du CO et même à basse température (entre -70 et $+25^{\circ}\text{C}$) sous deux conditions : conditions de taille et condition de support.

Les nanoparticules doivent avoir un diamètre inférieur à 5nm et doivent être déposées sur un substrat d'oxyde réductible comme le dioxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde de fer (Fe_2O_3). Des nanoparticules d'Or déposées sur des oxydes peu réductibles comme la silice (SiO_2) ou l'alumine (Al_2O_3) sont faiblement actives et, si elles sont isolées, elles deviennent inactives.

La **Figure 13** montre clairement que plus les NP sont petites plus le taux d'oxydation du CO est élevé, avec dans cette série de mesures, un maximum pour les particules de 3nm .

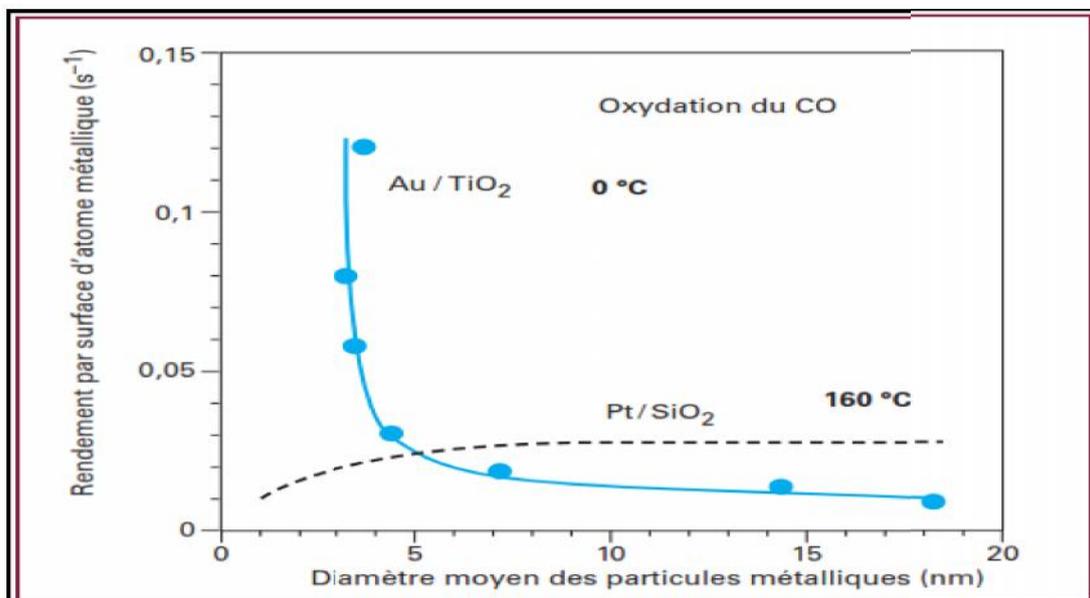


Figure 13 : Activité catalytique des nanoparticules d'or en fonction de la taille des particules [50].

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

2- L'Or pour catalyser des réactions organiques

On prend Comme exemple sur les réactions organiques catalysées par les nanoparticules d'Or.

Hydrogénations sélectives de liaisons insaturées : Une hydrogénation est une réaction qui consiste à additionner une molécule de dihydrogène sur une liaison insaturée. Ces réactions sont généralement catalysées par du nickel, du platine ou du palladium qui ont tous une grande capacité à dissocier le dihydrogène. Cependant, dans le cas d'un composé comportant plusieurs liaisons insaturées, il est souvent nécessaire d'hydrogéner sélectivement l'une des liaisons multiples sans affecter les autres, ce que les catalyseurs métalliques mentionnés ci-avant ne parviennent généralement pas à faire. Par contre, les nanoparticules d'Or se sont révélées être de bons catalyseurs sélectifs vis-à-vis des hydrogénations telles que l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde, par exemple.

Cette molécule, de formule Semi-développée $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{=CH-CH=O}$, peut être hydrogénée soit en alcool-crotylique soit en butanal suivant que l'une ou l'autre de liaisons insaturées est hydrogénée.

Dans le cas de nanoparticules d'or de 2-3 nm de diamètre déposées sur du TiO_2 , la sélectivité vers l'alcool-crotylique est de 60-70% (réactions effectuée à 120°C) [51].

III. Propriétés optiques : la bande plasmon

1- Définition

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique excite les électrons libres de la bande de conduction se trouvant à la surface de la nanoparticule.

Ces électrons oscillent alors de manière cohérente avec une fréquence de résonance dépendant des conditions aux limites imposées au champ.

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

Les oscillations électroniques créent une séparation des charges électriques a la surface de la particule (figure14) ce qui est a l'origine de la création de moment(s) dipolaire(s) qui vont induire une forte augmentation du champ électrique a l'intérieur de la particule.

Dans le cas de nanoparticules métalliques constituées de métaux nobles, cette augmentation du champ est détectée dans la région UV-VIS (500 nm et 600nm) du spectre par l'apparition d'une bande d'absorption, la bande plasmon.

Cet effet n'est visible que pour des tailles supérieures à 2 nm. En dessous de cette taille la surface de la nanoparticule est trop faible pour qu'un plasmon de surface se crée [52, 53].

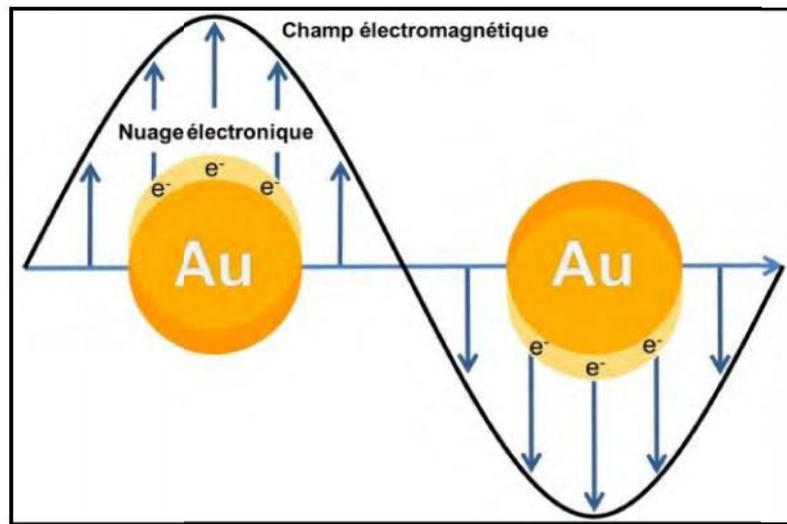


Figure14: Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique [54]

2- Type de plasmon

L'excitation collective des électrons de conduction prend trois formes différentes, selon que nous considérons un métal infini (plasmons de volume), un métal semi infini (plasmons de surface délocalisés) ou une nanoparticule (plasmons De surface localisés).

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

- **Plasmon de volume**

Le modèle de Drude nous a amené à considérer un mode d'excitations collectives des électrons de conduction dans le métal massif.

Ce mode peut être excité par exemple pour perte d'énergie d'électrons, donnant naissance à une onde longitudinale, afin de relaxer l'énergie acquise [55].

Comme l'énergie de ces plasmons est de l'ordre de 10 à 20 eV, la fréquence plasma se trouve dans l'ultra violet (UV). Il n'est donc pas possible d'exciter des modes plasmons de volume avec une excitation optique dans le visible.

Il est cependant possible de les exciter en utilisant des électrons ou des rayons X pour « bombarder » un film métallique suffisamment fin.

- **Plasmon de surface délocalisée**

Lorsque le métal n'est plus infini mais limité par une surface, un autre type d'excitations collectives de conduction est alors possible : les plasmons de surface délocalisée des fluctuations longitudinales de la densité électronique de surface se propagent le long de l'interface diélectrique-métal d'une manière couplée avec une onde électromagnétique évanescente (décroissance exponentiel en énergie de chaque côté de l'interface). Ces plasmons, appelés aussi plasmons-polaritons de surface (SPP), sont donc confinés à l'interface métal-diélectrique et peuvent se propager sur les distances pouvant atteindre plusieurs micromètres [56].

- **Plasmon de surface localisée (LSP)**

Un autre type de plasmon de surface directement lié à la présence d'une interface métal-diélectrique peut être excité : ce sont les plasmons de Surface Localisés (LSP). A l'inverse des plasmons de surface non localisés, les plasmons de surface localisée sont en fait confinés à l'échelle d'une nanoparticule métallique.

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

Le champ électromagnétique associé aux plasmons de surface localisés est la somme d'un nombre discret de modes propres dus à ces résonances localisées pour une géométrie donnée.

Ces plasmons présentent un fort confinement du champ électromagnétique au voisinage de ces particules sur des distances nanométriques.

Les LSP se distinguent par les propriétés suivantes :

- Il existe un nombre dénombrable de modes propres pour une géométrie donnée.
- Ils peuvent être directement couplés avec la lumière et ne nécessitent pas de système de couplage.
- Ils présentent un confinement du champ électromagnétique au voisinage des particules avec un gain en amplitude par rapport au champ exciteur.

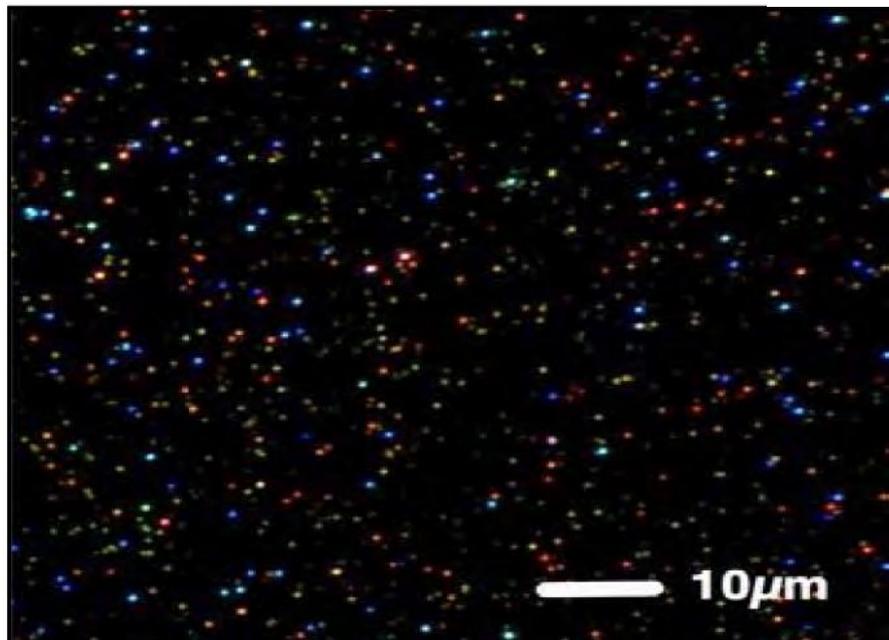


Figure 15 : Image en champ sombre d'un ensemble de nanoparticules d'Or dispersées aléatoirement. Chaque couleur correspond à une résonance de plasmon particulière [57].

3- Stratégies pour déplacer la résonance de plasmon

- Effet de taille

La position du maximum de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion en taille (**Figure 16**).

Plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la BP se situe vers le rouge du spectre. En dessous de 2 nm on n'observe plus de bande plasmon car en dessous de 2 nm la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître. Par ailleurs la largeur de la bande plasmon est, quant à elle, fonction de la dispersion en forme des nanoparticules. En effet la diversité de forme engendre autant de résonances qu'il existe de formes.

La mesure du spectre d'absorption étant le signal moyen de l'échantillon, plus la dispersion sera grande au sein de l'échantillon, plus la BP sera large puisqu'à chaque résonance correspond une longueur d'onde dans la bande plasmon [58].

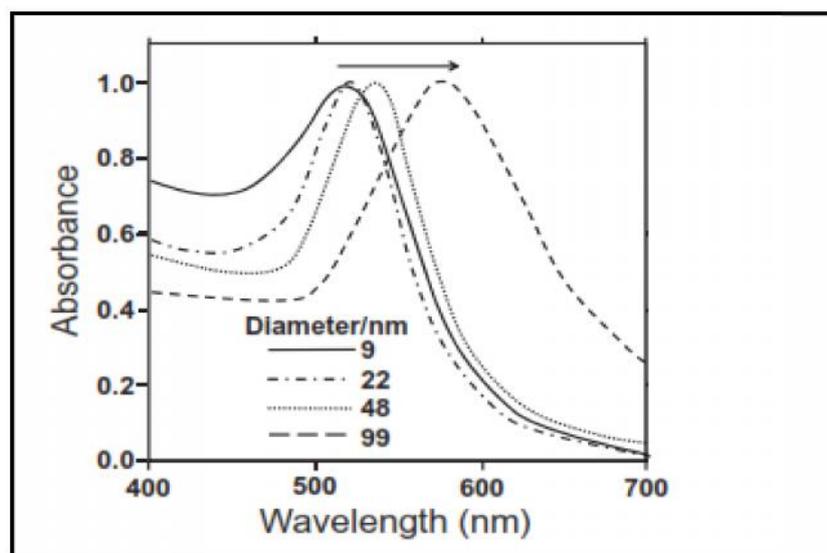


Figure 16: Dépendance de la position de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules [59]

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

- **Effet de forme**

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule.

Ceci dit, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon.

Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée.

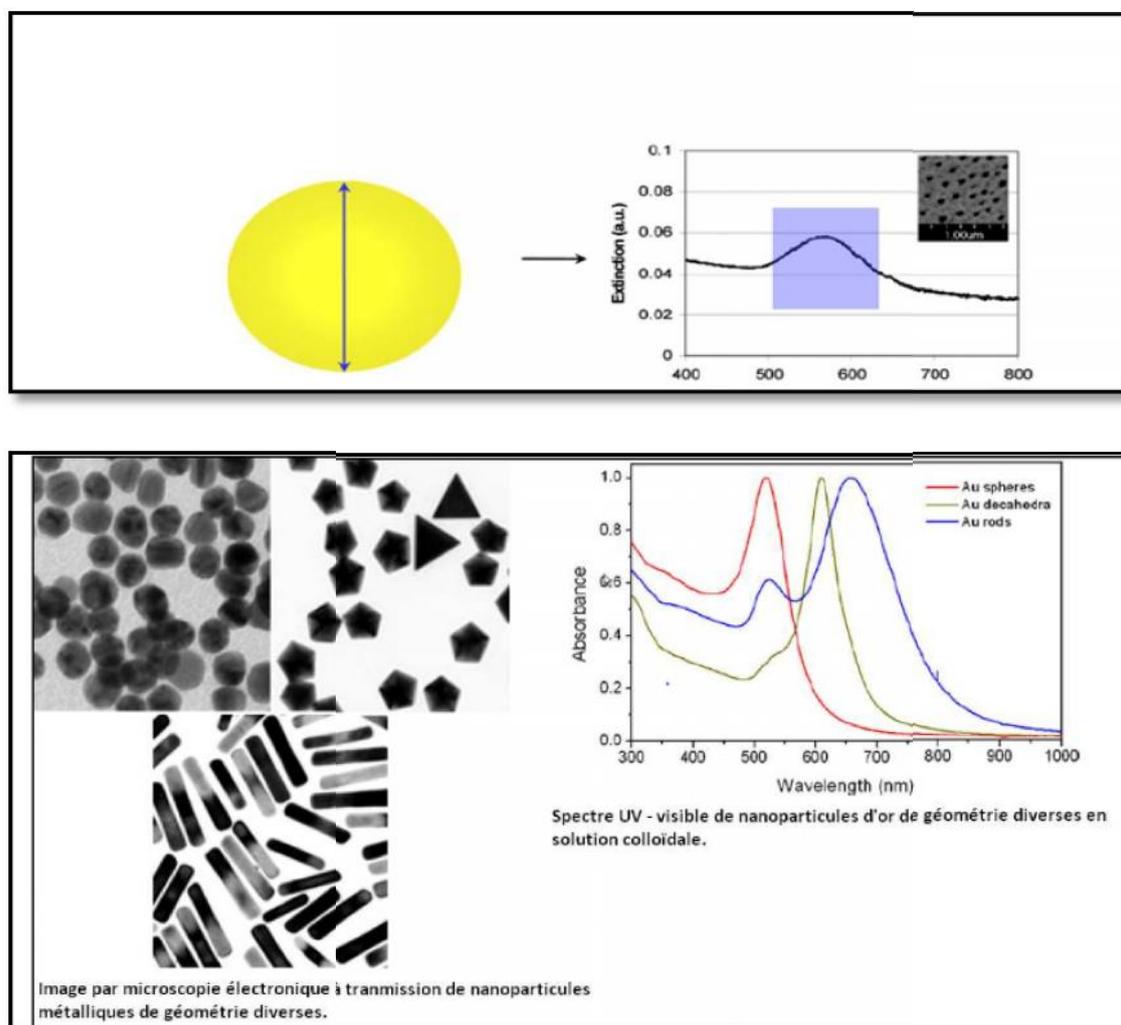


Figure 17: Bande plasmon et géométrie des nanoparticules [60-62].

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

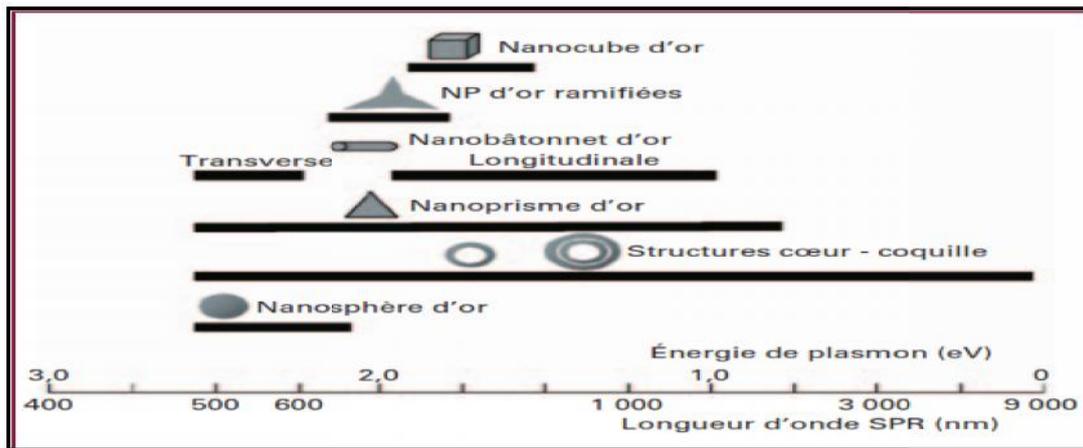


Figure 18: Position de la résonance plasmon pour différentes géométries de nanoparticule d'Or [51].

- **Effet de l'environnement (Constante diélectrique) :**

La résonance de plasmon dépend du milieu dans lequel les nanoparticules se trouvent plongées par le biais de la constante diélectrique ϵ_m [51]. L'augmentation de ce dernier a pour effet de décaler la bande de plasmon vers le rouge et amplifier son amplitude [63].

Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à présenter en premier lieu, une brève synthèse bibliographique sur les propriétés électroniques et catalytiques des nanoparticules d'Or.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons présenté les propriétés optiques des nanoparticules d'Or. Nous avons expliqué la formation de la bande de plasmon, les différents types de cette dernière et les facteurs influents la résonance de plasmon. En effet pour des tailles de 2nm au maximum, la bande plasmon se déplace vers le bleu du spectre, cependant pour des tailles plus grandes, elle se déplace vers le rouge du spectre.

Chapitre2 : Propriétés principales des nanoparticules d'Or

Ainsi, la forme influe la largeur et le profil de la bande plasmon. Il à noté que plus la forme des nanoparticules est complexe, plus la bande de plasmon est large.

La résonance de plasmon des nanoparticules d'Or dépend également du milieu (l'air, un liquide, une matrice solide) dans lequel les nanoparticules sont plongées.

Chapitre 3 :

**Simulation, résultats et
interprétation**

Introduction

L'approximation de Rayleigh (ou quasi-statique) est une approximation où la taille d'une particule est très petite ($k \cdot r > 20$ où r est le rayon de la particule) devant la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, la diffusion de la lumière par les particules est très faible. Inversement, lorsque la taille des particules devient supérieure à quelques dizaines de nanomètres, la diffusion de la lumière par les particules n'est plus négligeable devant l'absorption et l'extinction est donc due à ces deux contributions. Dans ce cas, l'approximation quasi-statique n'est plus valable et les effets de retard du champ incident doivent être pris en compte dans l'interaction entre l'onde électromagnétique incidente et la particule : à un instant donné le champ électromagnétique ne peut plus être considéré constant dans la particule [64].

Dans le cas de particules de forme plus complexe et déposées de façon arbitraire, les calculs analytiques deviennent très délicats et il devient nécessaire d'utiliser des méthodes numériques plus puissantes pour reproduire les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion des nanoparticules. Ici, nous présentons un modèle théorique qui a été développé pour une géométrie de nanoparticules simples, sphériques (théorie de Mie), diluées dans un milieu homogène. Nous présentons aussi l'influence de la forme, de la taille, et du constant diélectrique de l'environnement sur la réponse optique des nanoparticules d'or [65].

I. Théorie de Mie

En optique ondulatoire, la théorie de Mie, ou solution de Mie ou solution de Lorenz-Mie, est une solution particulière des équations de Maxwell décrivant la diffusion de la lumière par des particules sphériques. Elle tire son nom du physicien danois Ludvig Lorenz et du physicien allemand Gustav Mie, qui lui donna sa première forme en 1908. Elle reçut de nombreux apports du physicien Peter Debye dans les années qui suivirent. La désignation « solution » est préférée à celle de « théorie » car la contribution de Mie et Lorenz ne constitue pas une théorie physique indépendante, mais une solution analytique s'intégrant dans le formalisme de Maxwell.

Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations

En effet, Gustav Mie a développé la théorie de l'interaction d'une onde électromagnétique avec des nanoparticules sphériques, pour expliquer le spectre d'absorption de suspensions colloïdales de particules d'or dans l'eau.

Ce modèle utilise un développement multipolaire du champ électromagnétique pour résoudre les équations de Maxwell avec les conditions aux limites imposées par la géométrie du système. Pour cela, nous considérons une nanoparticule métallique sphérique avec un rayon r et une permittivité diélectrique complexe $\tilde{\nu} = \tilde{n}^2$ dans un milieu de constante diélectrique soumise à une onde plane monochromatique se propageant selon l'axe (z) et polarisée linéairement selon la direction (y) comme le montre (la Figure19) [66].

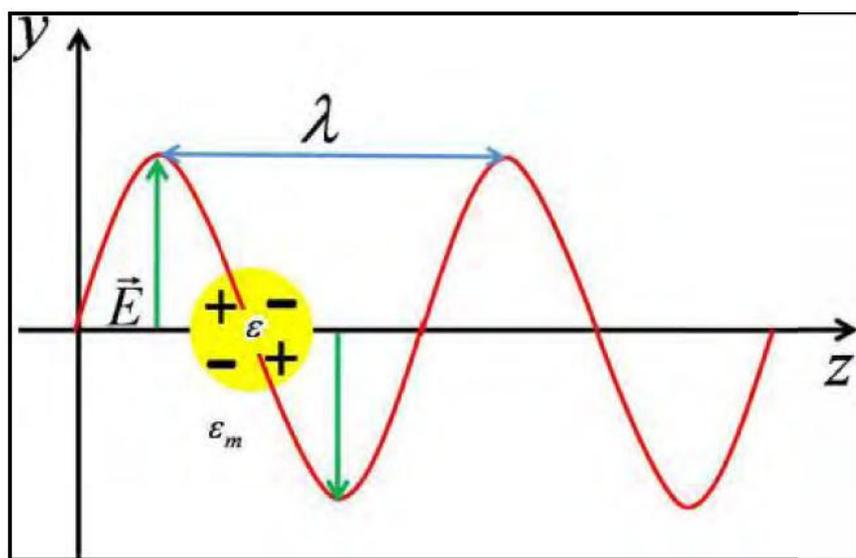


Figure 19: Inhomogénéité de la polarisation dans une particule de grande taille (par rapport à la longueur d'onde de l'onde excitatrice) et apparition d'une contribution quadripolaire [66].

La solution de Mie décrit l'onde diffusée par la particule métallique comme une superposition linéaire d'ondes sphériques divergentes. Chaque particule rayonne comme un multi pôle électrique d'amplitude « a_L » et magnétique d'amplitude « b_L ».

Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations

Les expressions des sections efficaces de diffusion (équation 1.1), d'extinction (équation 1.2), et d'absorption (équation 1.3) [66] de la particule peuvent s'écrire sous forme de séries infinies des contributions de chaque multipôle :

$$\dagger_{diff} = \frac{2f}{|k|^2} \sum_{i=1}^{\infty} ((2L+1)[|a_L|^2 + |b_L|^2]) \quad (1.1)$$

$$\dagger_{ext} = \frac{2f}{|k|^2} \sum_{i=1}^{\infty} ((2L+1)[\text{Re}(|a_L|^2 + |b_L|^2)]) \quad (1.2)$$

$$\dagger_{abs} = \dagger_{ext} - \dagger_{diff} \quad (1.3)$$

Où $K = \frac{2f}{\lambda}$ est le vecteur d'onde de l'onde incidente et L est un nombre entier (selon le multi pôle considéré).

Les coefficients de Mie « a_L » et « b_L » peuvent être exprimés sous les formes suivantes :

$$a_L = \frac{m\mathbb{E}_L(mx)\mathbb{E}'_L(x) - \mathbb{E}'_L(mx)\mathbb{E}_L(x)}{m\mathbb{E}_L(mx)y'_L(x) - \mathbb{E}'_L(mx)y_L(x)} \quad (1.4)$$

$$b_L = \frac{\mathbb{E}_L(mx)\mathbb{E}'_L(x) - m\mathbb{E}'_L(mx)\mathbb{E}_L(x)}{\mathbb{E}_L(mx)y'_L(x) - m\mathbb{E}'_L(mx)y_L(x)} \quad (1.5)$$

Où $m = \left(\frac{v}{v_m}\right)^2 = \left[\frac{(v_1 + iv_2)}{v_m}\right]^2$, $x = k.r$ est le paramètre de taille, les fonctions \mathbb{E}_L et y_L

sont les fonctions de Riccati – Bessel d'ordre L et les \mathbb{E}'_L et y'_L sont leurs dérivées.

Ces fonctions de Riccati – Bessel s'expriment à partir des fonctions de Bessel et Hankel d'ordre L de première espèce J_L^1 et H_L^1

$$\mathbb{E}_L(x) = x \cdot J_L^1 \quad (1.6)$$

$$y_L(x) = x \cdot H_L^1 \quad (1.7)$$

Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations

En injectant les équations 1.6 et 1.7 dans les équations 1.4 et 1.5, nous obtenons les équations suivantes pour :

$L=1$

$$a_1 = \frac{2ix^3(m^2-1)}{3(m^2+2)} - \frac{2ix^5(m^2-2)(m^2-1)}{5(m^2+2)^2} + \frac{4x^6(m^2-1)^2}{9(m^2+2)^2} \quad (1.8)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45}(m^2-1) \quad (1.9)$$

Si $|m|x \ll 1$ (typiquement pour des valeurs $r > 20$), nous pouvons garder seulement les termes d'ordre et les équations 1.8 et 1.9 peuvent être écrites sous la forme :

$$a_1 = \frac{2ix^3(m^2-1)}{3(m^2+2)} \quad (1.10)$$

$$b_1 = 0 \quad (1.11)$$

Ensuite, en remplaçant $m = \left(\frac{v}{v_m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{(v_1 + iv_2)}{v_m}\right]^{\frac{1}{2}}$ dans l'équation 1.10, nous

obtenons le coefficient de Mie sous la forme suivante :

$$a_1 = \frac{2x^3}{3} \cdot \frac{-iv_1^2 - iv_1v_m + 3v_2v_m - iv_2^2 + 2iv_m^2}{(v_1 + 2v_m)^2 + (v_2)^2} \quad (1.12)$$

Enfin, en injectant l'équation 1.12 dans les équations 1.1 et 1.2, nous pouvons calculer les sections efficaces de diffusion et d'extinction d'une particule :

$$\dagger_{diff} = \frac{32f^4 V^2 v_m^2}{\}^4} \cdot \frac{(v_1[\}] - v_m)^2 + (v_2[\])^2}{(v_1[\]) + 2v_m)^2 + (v_2[\])^2} \quad (1.13)$$

$$\dagger_{ext} = \frac{18f^4 V v_m^{3/2}}{\} } \cdot \frac{v_2[\]}{(v_1[\]) + 2v_m)^2 + (v_2[\])^2} \quad (1.14)$$

Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations

Ces sections efficaces de diffusion et d'extinction dépendent du volume (V) et de la permittivité diélectrique réelle ($v_1[\lambda]$) et imaginaire ($v_2[\lambda]$) de la nanoparticule.

Aussi, ces sections efficaces dépendent de la matrice environnante (v_m) ainsi que de la longueur d'onde de la lumière incidente (λ).

Notons aussi que la section efficace de diffusion (σ_{diff}) est proportionnelle au carré du volume alors que la section efficace d'extinction (σ_{ext}) est seulement proportionnelle au volume de la nanoparticule.

Il est essentiel de rappeler également que les équations 1.13 et 1.14 ne sont valables que pour des particules sphériques de relativement petites dimensions ($\lambda / r \gg 20$). Un autre cas intéressant est celui des particules de formes ellipsoïdales, dont la réponse optique peut être traitée par la théorie de Gans [67].

II. Simulation des nanoparticules d'Or :

MNPBEM est une boîte à outils pour la simulation de nanoparticules métalliques (MNP), en utilisant une méthode des éléments de frontière (BEM) de l'approche développée par FJ Garcia [68].

Le but principal de la boîte à outils est de résoudre les équations de Maxwell pour un environnement où les corps diélectrique avec des fonctions homogènes et isotropes diélectriques sont séparés par des interfaces abruptes. Bien que l'approche est en principe adaptée pour tailles arbitraires des corps et des énergies de photons.

Cette simulation est testée (et fonctionne probablement mieux) pour les nanoparticules métalliques avec des tailles allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, et pour les fréquences dans le visible et le proche infrarouge régime. Dans notre cas nous allons modéliser les nano particules d'or dans le domaine du visible.

Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations

Dans l'approche électrodynamique classique, la propagation des ondes électromagnétiques est régie par les équations de Maxwell suivantes :

$$\text{div } \vec{B} = 0_0$$

$$\text{div } \vec{D} = \dots_{\text{libre}}$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}$$

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{J}_{\text{libre}} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}$$

Ces équations décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu en liant le champ électrique \vec{E} , le champ magnétique \vec{H} , l'induction magnétique \vec{B} et le déplacement \vec{D} [69].

Pour quoi le choix du Matlab ?

Le « Matlab » a été choisi pour ces applications « standard » et surtout sa boîte d'outils (Toolbox). De plus le Matlab est un environnement extrêmement flexible pour la simulation et la visualisation.

1- Effet de l'environnement

La résonance de plasmon dépend du milieu dans lequel les nanoparticules se trouvent plongées par le biais de la constante diélectrique du milieu ϵ_m (figure20).

Milieu	ϵ_m
Eau	1.33
Silice (SiO ₂)	2.13
alumine (Al ₂ O ₃)	2.77

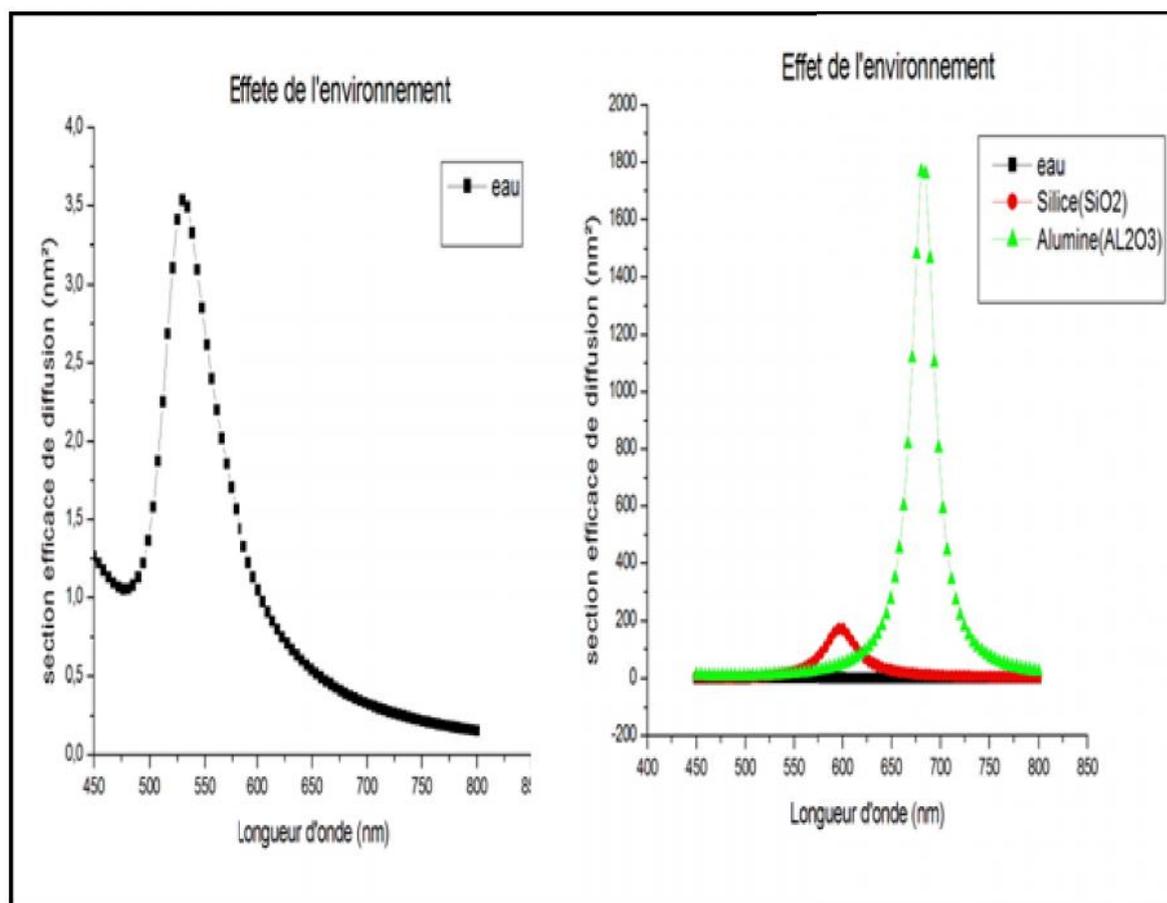


Figure 20 : l'influence de l'environnement sur les nanoparticules d'or sphérique de 20nm

La figure 20 montre l'influence du milieu sur la résonance des nanoparticules d'or, pour un diamètre fixe de 20 nm. En effet, En prenant l'eau comme matériau de référence, on observe que plus la constante diélectrique du milieu augmente, plus la résonance des nanoparticules est élevée, En accord avec la représentation de la figure 20.

2- Effet de taille sur l'absorption et la diffusion

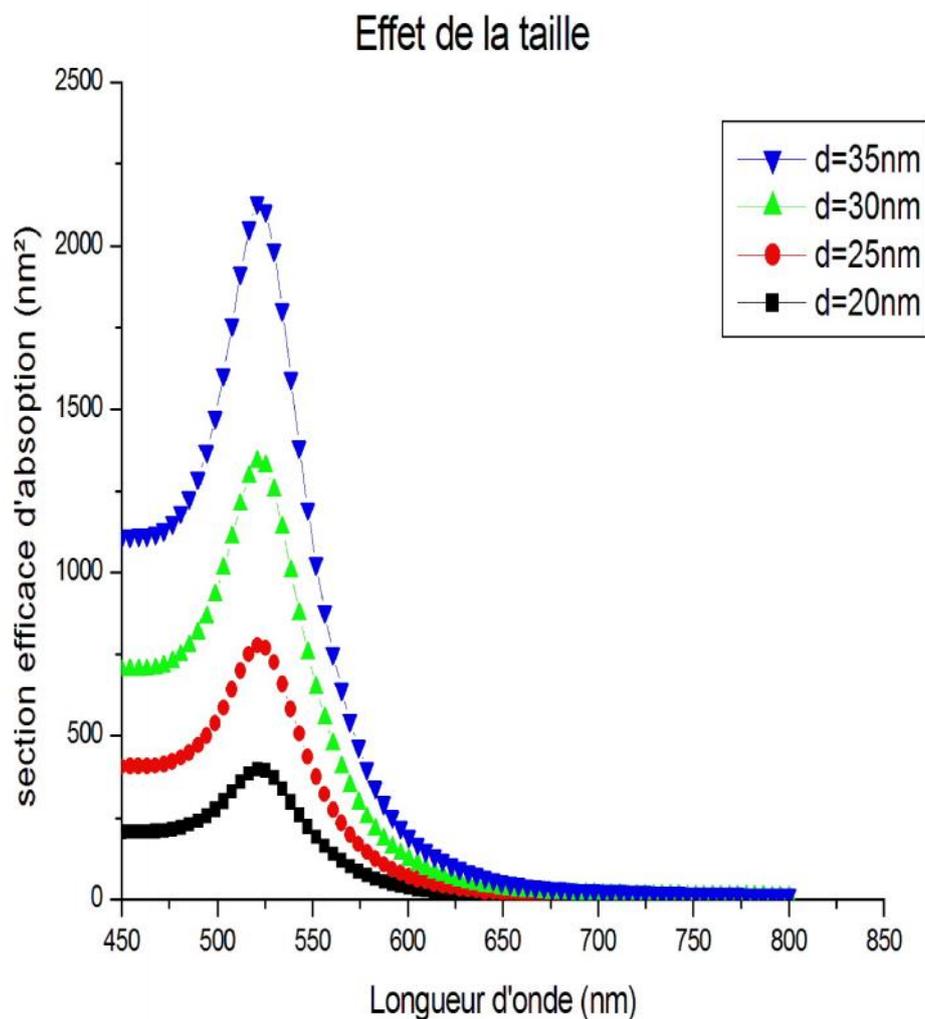


Figure 21.a : Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde des nanoparticules d'or sphériques

Dans la figure 21 a, on observe la relation entre la taille des nanoparticules d'or et la section efficace d'absorption. Pour un diamètre des nanoparticules qui évolue de 20 nm à 35 nm avec un pas de 5 nm, on observe une succession de pic à partir de 516 nm avec un léger shift vers la droite (3 nm). La variation des sections efficaces varie de 483 nm^2 à 2053 nm^2 . Ceci est conforme avec la théorie. En effet, Plus la taille des nanoparticules augmente, plus l'absorption n'est pas importante.

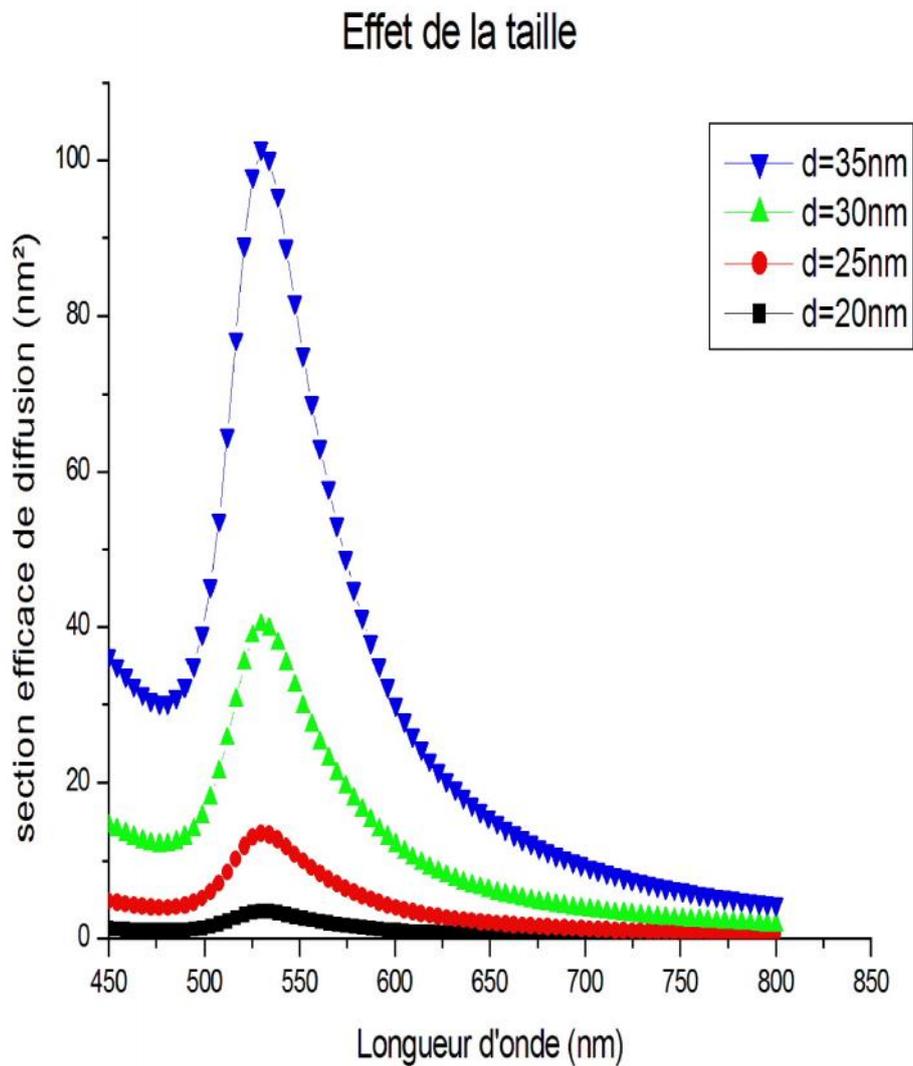


Figure 21.b : Section efficace de diffusion en fonction de la longueur d'onde des nanoparticules d'or sphériques

On remarque une relation de proportionnalité entre la section de diffusion et la longueur d'onde.

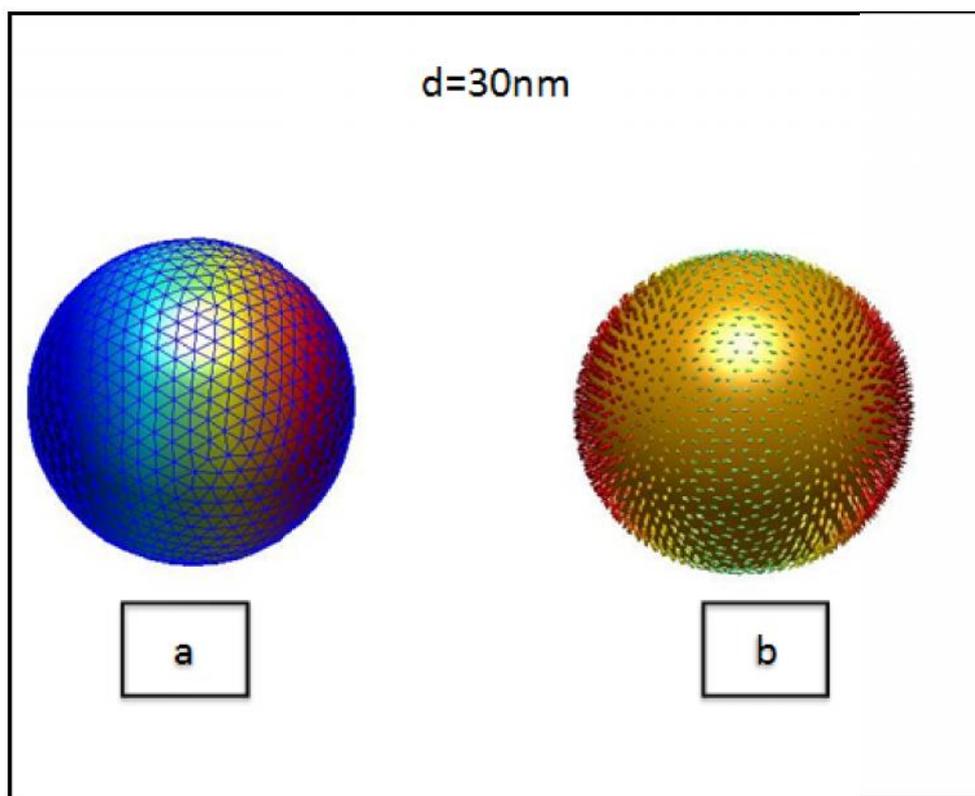


Figure 22.III: (a) densité surfacique de charge (b) partie réelle du champ électrique induit pour des nanoparticules de diamètre 30nm

Les figures 22.I, 22.II et 22.III représente l'interaction entre une onde électromagnétique plane et les nanoparticules d'or de différents diamètres placées dans l'eau.

La partie (a) de chaque figure représente les charges surfaciques (la densité de charge) dû à l'interaction entre la lumière et le plasmon. On constate que plus la surface augmente, plus la distribution des charges est importante, ceci est dû une plus grande interaction avec la lumière (voir figure a). Le spectre de couleur à tendance à s'éclaircir et s'élargir au centre par contre, il se concentre au niveau des deux pôles.

La figure (b) est une représentation graphique de la partie réelle du champ électrique induit. On observe que plus la taille des nanoparticules augmentent, plus la surface de contact matière/ lumière est importante.

Chapitre 3 : Simulation, résultats et interprétations

Ceci se traduit par une plus grande distribution du champ électrique sur la surface des nanoparticules. Cette interaction est inversement proportionnelle et est schématisée par des flèches.

Conclusion

Notre simulation a permis de mettre en évidence la relation entre la taille des nanoparticules d'Or et l'absorption ainsi que la diffusion.

De plus le milieu est un paramètre clef , on a aussi visualisé l'effet de la taille sur le champ électrique principalement la densité surfacique de charge et la partie réelle de champ électrique.

Conclusion générale et perspectives

L'or fascine l'humanité depuis plusieurs millénaires. Le savoir scientifique fournit des éléments d'explication à cet attrait. En effet il est chimiquement stable (inaltérable), il garde ses propriétés indéfiniment. C'est pourquoi il est appelé un métal noble.

Cette fascination pour l'or gagne les scientifiques depuis une vingtaine d'années, mais pour des raisons presque diamétralement opposées. Ce métal, tellement inerte qu'il n'intéressait pas les chimistes, a révélé des propriétés inédites quand il est à des tailles nanométriques.

Les nanoparticules d'or affichent ainsi trois particularités qui sont à l'origine de l'intérêt actuel de la communauté scientifique :

* meilleure réactivité chimique que des métaux réputés « bons catalyseurs ».

*Les nanoparticules d'or ne sont plus jaunes.

*l'or étant biocompatible, les nanoparticules peuvent être utilisées à des fins médicales.

Dans notre travail on s'est intéressé à la modélisation des nano particules d'or, principalement à l'interaction entre une onde électromagnétique et ces dernières

Notre langage de modélisation est le « Matlab ». On a utilisé La boîte MNPBEM pour la simulation de nanoparticules d'Or. Le but principal de la boîte à outils est de résoudre les équations de Maxwell pour un environnement où les corps diélectriques avec des fonctions homogènes et isotropes diélectriques sont séparés par des interfaces abruptes.

Bien que l'approche est en principe adapté pour différentes tailles des nanoparticules d'Or sphériques et différentes énergies de photons, il est testé (et fonctionne probablement mieux) pour des tailles variant de 10 à 35nm, et pour les fréquences dans le visible.

Conclusion générale et perspectives

Dans notre simulation on s'est intéressé à l'effet de l'environnement : en effet La résonance de plasmon dépend du milieu dans lequel les nanoparticules se trouvent plongées par le biais de la constante diélectrique du milieu ϵ_m , de la taille des nanoparticules d'or sur la section efficace d'absorption, et de son effet sur la section efficace de diffusion et en dernier lieu on a voulu voir l'effet de ce paramètre sur le champ électrique.

*Pour l'environnement, on observe que quand la constance diélectrique du milieu augmente, la résonance des nanoparticules est élevée.

* On a une relation de proportionnalité entre la taille de nanoparticules et la section efficace d'absorption et de diffusion.

On constate que pour un diamètre des nanoparticules qui évolue de 20 nm à 35 nm avec un pas de 5 nm, on observe une succession de pic à partir de 525 nm avec un léger shift vers la droite (3 nm). La variation des sections efficaces varie de 483 nm² à 2053 nm².

Même remarques pour la relation entre la taille des nanoparticules d'or et la section efficace de diffusion, sauf que la variation est plus importante.

Le programme de simulation a permis d'établir la relation de la taille sur le champ électrique:

On constate que plus la surface augmente, plus la distribution des charges est importante, ceci est dû une plus grande interaction avec la lumière

Plus la surface de contact matière/lumière est importante, plus grande est la distribution du champ électrique sur la surface des nanoparticules. Cette interaction est inversement proportionnelle à l'effet de la taille.

Conclusion générale et perspectives

La résonance de plasmon des nanoparticules d'or dépend de nombreux paramètres, qui sont autant de moyens pour moduler le spectre d'absorption. On peut en citer plusieurs :

- la forme des nanoparticules (sphériques, ovales, triangulaires, sous forme de bâtonnets, etc.) ;
- le milieu (l'air, un liquide, une matrice solide) dans lequel les nanoparticules sont plongées ;
- la proximité mutuelle des nanoparticules induisant des interactions électromagnétiques complexes.

Tous ces phénomènes donnent lieu à des études où se mêlent mesures expérimentales et modélisations théoriques. Les perspectives de ce travail est de faire cette modélisation pour d'autres formes, d'autres milieux et d'autres diamètres et d'étendre le spectre à l'infrarouge.

L'intérêt de l'infrarouge est pour l'application des nanoparticules d'or dans la photothermie, technique qui a pour but de détruire les cellules cancéreuses à l'aide des nanoparticules d'or, par irradiation, et donc par réchauffement.

L'avantage de l'infrarouge est qu'il ne détériore pas les cellules de la peau ni aucune partie de l'organisme, contrairement aux rayons X qui peuvent provoquer des mutations génétiques ou encore les ultraviolets qui, eux, brûlent la peau ce qui peut mener à un cancer de la peau.

Bibliographie

- [1] U.Kreibig M. Volner, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [2] J.R Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J, P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotshy, A. Leitner, F.R.Aussenegg, and C.Girard "Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, vol.82, pp. 2590-2593, 1999.
- [3] H. Ditbacher, J. R Krenn, G, Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons", *Appl. Phys. Lett.*, vol.81, no. 10, pp. 1762-1764, 2002.
- [4] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics ", *Nature*, vol. 424, pp. 824-830, 2003.
- [5] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Marwelle's equations in isotropic media", *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, pp. 302-307, 1966.
- [6] Djoumessi Lekeufack Diane Elodie , thèse de doctorat,(2010), Lyon
- [7] Djeghboub Wided, These de magister, (2010), Constantine.
- [8] INERIS, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Nanotechnologies, Nanomatériaux, Nanoparticules, Quels impacts sur l'homme et l'environnement? 2007.
- [9]B. Mohamed lamine, thèse de magister, (2008), Constantine
- [10] Groupement de recherche OR-nano <http://www.insp.upmc.fr/webornano>
- [11] Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc.* 1857, Vol. 147, p. 145.
- [12] Charles P.Poole, Jr. And Frank J.Owens, *Introduction to nanotechnology.* (2003).
- [13] Service, R.F. Nanotechnology Takes Aim at Cancer. *Science.* 2005, Vol. 310, pp. 1132-1134.
- [14] Guérard. D. and Janot. R., *J. All. Comp.*, 2002, 333, 310-315.
- [15] Buckmaster.R, Hanada. T, Kawazoe. Y, Cho. M-W, Yao. T, Urushihara. N and Yamamoto. A., *Nano Lett.*,2005, 5, 771-776.
- [16] Shen.H, Chen. B, Lu. G, Ning. T, Guan. D, Zhou. Y and Chen. Z., *Nanotechnology*, 2006, 17, 4274-4277.

Bibliographie

- [17] Afsset. (2006). Les nanomatériaux Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement.
- [18] Combemale. L, Leconte. Y, Portier. X-P, Herlin-Boime. N and Reynaud.C., J. Alloys and Compounds, 2009, 483, 468-472.
- [19] Grimes. C.A, Qian. D, Dickey. E. C, Allen. J. L and Eklund. P. C., J. Appl. Phys.,2000, 87, 5642-5644.
- [20] Memoire Online - Méthodes de synthèse des nanomatériaux - Omar BAJJOU. (n.d.).
- [21] Swihart. M.T., Curr. Opin. Coll. Int. Sci., 2003, 8, 127-133.
- [22] Chopra. N, Bachas. L. G and Knecht. M. R., Chem. Mater.,2009, 21, 1176-1178.
- [23] Fraday., M. Philos. Trans.,1857, 147, 145.
- [24] Sun. Y, Xia. Y., Adv. Materials, 2002, 14, 833-837.
- [25] Kim. F, Connor. S, Song. H, Kuykendall. T. and Yang. P., Angew. Chem. Int. Ed.,2004, , 43, 3673-3677.
- [26] Tanford.C., J. Phys. Chem. C., 1972, 76, 3020-3024.
- [27] Khanal. A, Inoue. Y, Yada. M and Nakashima. K., J. Am. Chem. Soc.,2007, 129, 1534-1535.
- [28] Setua. P, Chakraborty. A, Seth. D, Bhatta. M. U, Satyam. P. V and Sarkar. N., J. Phys. Chem.C.,2007, 111, 3901-3907.
- [29] Abdelmoti. L. G and Zamborini. F. P., Langmuir, 2010, 26, 13511-13521.
- [30] Rodriguez-Sanchez. L, Blanco. M. C and Lopez-Quintela. M. A., J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 9683-9688.
- [31] Pileni. M. P., Langmuir,1997, 13, 3266-3276.
- [32] Meyre. M-E, Tréguer-Delapierre. M and Faure. C., Langmuir,2008, 24, 4421-4425.
- [33] Han. M. Y and Quek. C. H., Langmuir, 2000, 16, 362-367.
- [34] Pietrobon. B and Kitaev. V., Chem. Mater.,2008, 20, 5186-5190.
- [35] Nemamcha. A, Rehspringer. J-L and Khatmi. D., J. Phys. Chem. B.,2006, 110, 383-387.
- [36] Anandan. S, Grieser. F and Ashokkumar. M., J. Phys. Chem. C., 2008, 112, 15102-15105.
- [37] Martin.C. R., Science,1994, 266, 1961-1966.

Bibliographie

- [38] Liu. J, Duan. J. L, Toimil-Molares. M. E, Karim. S, Cornelius. T. W, Dobrev. D, Yao. H. J, Sun. Y. M, Hou. M. D, Mo. D, Wang. Z. G. and Neumann. R., *Nanotechnology*, 2006, 17, 1922-1926.
- [39] Dahal. N, Chikan. V, Jasinski. J and Leppert. V.J., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 6389-6395.
- [40] Bardaji. M, Uznanski. P, Amiens. C, Chaudret. B and Laguna. A., *Chem. Commun.*, 2002, 598-599.
- [41] Engelbrekt. C, Sorensen. K. H, Zhang. J, Welinder. A. C, Jensen. P. S. and Ulstrup. J., *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 7839-7847.
- [42] Klaus T, Joerger. R, Olsson. E. and Grangvist. C-G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1999, P96, 13611-13614.
- [43] Klaus T, Joerger. R, Olsson. E. and Grangvist. C-G., *Trends Biotechnol.*, 2001, 19, 15-20.
- [44] Service Vega, Verre à vin du Rhin rubis. Baccarat official website <http://www.baccarat.fr> (2010).
- [45] V. Ray, R. Subramanian, P. Bhadrachalam, L.C. MA, C.U. Kim et S.J. Koh, *Nature Nanotechnology* 3 (2008) 603-608.
- [46] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293-346.
- [47] C. Alric, J. Taleb, G. Le Duc, C. Man-Don et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5908-5915.
- [48] RAY (V.), SUBRAMANIAN (R.), BHADRACHALAM P.), MA (L.-C.), KIM (C.-U.) et KOH (S.J.). – CMOS-compatible fabrication of room temperature single-electron devices. *Nature Nanotechnology* 3 603-08 (2008).
- [49] MULLEN (K.), BENJACOB (E.), JAKLEVIC (R.C.) et SCHUSS (Z.). – I-V Characteristics of Coupled Ultrasmall-Capacitance Normal Tunnel Junctions. *Physical Review B* 37 98-105 (1988).
- [50] D.T. Nguyen, D.J. Kim, K.S. Kim, *Micron*. 42 (2011) 207-227.
- [51] Curie, M. (2014). Spectrométrie de masse - Principe Nanoparticules d'or et appareillage Par : Nanoparticules d'or.
- [52] . A. Kawabata, R. Kubo. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. *J. Phys. Soc. Japan*. 1966, Vol. 21, 9, pp. 1765-1772.

Bibliographie

- [53] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed. Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* 1997, Vol. 101, pp. 3713-3719.
- [54] Prashant. K. Jain, Ivan H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed, *Nanotoday* 2 (2007) 18-29.
- [55] P. Nozières, D. Pinks. 1959, *Review of Modern Physics*, Vol. 113, p. 1254.
- [56] H. Raether. 1986, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and on Grating*, Springer, Berlin.
- [57] R. A. Frazier. 2008, *Handbook of surface plasmon resonance*, RSC Publishing Cambridge.
- [58] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Seconde Edition. New York : John Wiley & Sons, 1975.
- [59] Liz-Marzàn , L.M. (2006) *Langmuir* , 22 , 32 – 41 .
- [60] M.-V. Meli, R.B. Lennox. Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticle Arrays Partially Embedded in Quartz Substrates. *J. Phys. Chem. C.* 2007, Vol. 111, pp. 3658-3664.
- [61] M.A. El-Sayed, S. Link. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B.* 1999, Vol. 103, pp. 8410-8426.
- [62] SPIE Newsroom. Vol. 2007.
- [63] M. A. Garcia. "Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and application ". *J phys. D :Appl. Phys.*. vol. 44. No. 28. P. 283001. 2011.
- [64] J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson, G. C. Schatz. 2008, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 41, p. 1710.
- [65] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier. 1981, *Physics Reports*, Vol. 292, p. 78173.
- [66] C. F. Bohren, D. R. Huffman. 1998, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley, New-York.
- [67] Y. Sun, Y. Xia. 2002, *Anal. Chem.* , Vol. 74, p. 5297.
- [68] F. J. Garcia de Abajo and A. Howie, *Phys. Rev. B* 65, 115418 (2002).
- [69] U. Mizutani. 2001, "Introduction to the electron theory of metals", Cambridge University Press.

Liste des figures

- Figure 1** : Répartition en pourcent de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010.
- Figure 2**: Coupe de Lycurgue
- Figure 3** : nombre de publications comportant le mot-clé « Or et nanoparticules »
- Figure 4** : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux.
- Figure 5** : Principe de la pyrolyse laser : Interaction entre un faisceau laser infrarouge et un précurseur gazeux ou liquide.
- Figure 6** : Schéma représentatif des micelles directe et inverse
- Figure 7** : Formation électrochimique des nanoparticules
- Figure 8** : Schéma de principe du procédé sol-gel
- Figure 9** : Schéma de principe de la méthode « **Template** »
- Figure 10** : Méthodes d'élaboration des nanoparticules pour les approche « top-down » et « bottom-up » et les méthodes biologiques
- Figure 11** – Evolution des structures de bande quand la taille des objets diminue du solide massif à l'atome.
- Figure 12** : Principe des expériences de mesure des escaliers de Coulomb
- Figure 13** : Activité catalytique des NP d'or en fonction de la taille des particules
- Figure 14**: Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique.
- Figure 15** : Image en champ sombre d'un ensemble de particules d'or dispersées aléatoirement. Chaque couleur correspond à une résonance de plasmon particulière.
- Figure 16** : Dépendance de la position de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules
- Figure 17**: Bande plasmon et géométrie des nanoparticules
- Figure 18** : Position de la résonance plasmon pour différentes géométries de NP d'or
- Figure 19**: Inhomogénéité de la polarisation dans une particule de grande taille (par rapport à la longueur d'onde de l'onde excitatrice) et apparition d'une contribution quadripolaire.
- Figure 20** : l'influence de l'environnement sur les nanoparticules d'or sphérique de 20nm
- Figure 21.a** : Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde des nanoparticules d'or sphériques

Liste des figures

Figure 21.b : Section efficace de diffusion en fonction de la longueur d'onde des nanoparticules d'or sphériques

Figure 22.I : (a) densité surfacique de charge (b) partie réelle du champ électrique induit pour des nanoparticules de diamètre 10nm

Figure 22.II : (a) densité surfacique de charge (b) partie réelle du champ électrique induit pour des nanoparticules de diamètre 20nm

Figure 22.III: (a) densité surfacique de charge (b) partie réelle du champ électrique induit pour des nanoparticules de diamètre 30nm

Résumé : La résonance de plasmon des nanoparticules d'or dépend de nombreux paramètres, qui sont autant de moyens pour moduler le spectre d'absorption. Les paramètres les plus importants sont la forme et la taille des nanoparticules (sphériques, ovales, triangulaires, sous forme de bâtonnets) , ainsi que le milieu (l'air, un liquide, une matrice solide) dans lequel les nanoparticules sont plongées .Dans notre travail on s'est intéressé à la modélisation des nanoparticules d'or sphérique dans le domaine du visible. Notre langage de modélisation est le « Matlab ». On a utilisé La boîte MNPBEM pour la simulation de nanoparticules d'or. Le but principal de la boîte à outils est de résoudre les équations de Maxwell pour un environnement où les corps diélectriques avec des fonctions homogènes et isotropes diélectriques sont séparés par des interfaces abruptes. Bien que l'approche est en principe adapté pour différentes tailles de corps et des énergies de photons, il est testé (et fonctionne probablement mieux) pour les nanoparticules d'or avec des tailles variant de 10 à 35nm, et pour les fréquences dans le visible.

Abstract: The plasmon resonance of the gold nanoparticles depends on many parameters, which are means for modulating the absorption spectrum. The most important parameters are the shape and size of the nanoparticles (spherical, oval, triangular, rod-shaped), as well as the medium (air, liquid, solid matrix) where in the nanoparticles are immersed in our work we became interested in the modeling of spherical gold nanoparticles in the visible.our modeling language is the "Matlab". The MNPBEM was used for the simulation box of gold nanoparticles. The main purpose of the Toolbox is to solve Maxwell's equations for an environment where the dielectric bodies with homogeneous and isotropic dielectric functions are separated by abrupt interfaces. Although the approach is in principle suitable for different body sizes and photon energy, it is tested (and probably works best) to gold nanoparticles with sizes ranging from 10 to 35nm, and for frequencies in the visible.

_____ : جزيئات الذهب
أهم معاييرها هما الـ الجسيمات
الكثيرة (كروية، البيضاوية) هي وسيلة طيف
ك البيئة (الهواء، السائل، مصفوفة) (المغمور فيها هذه الجسيمات. هدفنا في هذا العمل هو جزيئات الذهب
الكروية الشكل البرمجية المستخدمة هي "Matlab". MNPBEM
هي عبارة عن أدوات موجودة داخل اللغة البرمجية المذكورة سابقا هدفها الرئيسي هو حل معادلات "Maxwell"
بيئة يتم فصلها واجهات . هذا النهج هو
حيث ومع ذلك ي (يعمل)
لجزيئات الذهب بين 10 nm35