PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Dynamique de nanobulles et nanoplasmas générés autour de nanoparticules plasmoniques irradiées par des impulsions ultracourtes
Auteur: Author:	Adrien Dagallier
Date:	2016
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Dagallier, A. (2016). Dynamique de nanobulles et nanoplasmas générés autour de nanoparticules plasmoniques irradiées par des impulsions ultracourtes [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/2223/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/2223/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michel Meunier
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DYNAMIQUE DE NANOBULLES ET NANOPLASMAS GÉNÉRÉS AUTOUR DE NANOPARTICULES PLASMONIQUES IRRADIÉES PAR DES IMPULSIONS ULTRACOURTES

ADRIEN DAGALLIER
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2016

© Adrien Dagallier, 2016.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DYNAMIQUE DE NANOBULLES ET NANOPLASMAS GÉNÉRÉS AUTOUR DE NANOPARTICULES PLASMONIQUES IRRADIÉES PAR DES IMPULSIONS ULTRACOURTES

présenté par : DAGALLIER Adrien
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TEYSSEDOU Alberto, Ph. D., président
M. MEUNIER Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche
M. LEWIS Laurent J., Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Un grand merci à mon directeur de recherche, Michel, pour m'avoir donné cette opportunité et guidé dans la réalisation de ce projet.

Un grand merci aux membres du jury d'avoir accepté de siéger sur ce comité d'évaluation.

Un grand merci également à Étienne Boulais, qui m'a consacré bien des heures sur son temps de travail puis sur son temps libre, ainsi qu'à Rémi Lachaine et Christos Boutopoulos pour les discussions et leur travail expérimental sur la détection des bulles. Merci à Yves Drolet pour le support technique.

Meric à tous les autres membres du laboratoire, en particulier Nicolas, Tu Siyu, David, avec qui j'ai passé pas mal de temps, à l'Université ou en dehors.

Les calculs pour ce mémoire ont été effectués sur le supercalculateur Briarée de l'Université de Montréal, sous la gouverne de Calcul Québec et Calcul Canada (sous financement de la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI), du ministère de l'économie, de la science et de l'innovation du Québec (MESI), et du Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQ-NT)).

RÉSUMÉ

L'émergence des lasers à impulsion ultrabrèves et des nanotechnologies a révolutionné notre perception et notre manière d'interagir avec l'infiniment petit. Les gigantesques intensités générées par ces impulsions plus courtes que les temps de relaxation ou de diffusion du milieu irradié induisent de nombreux phénomènes non-linéaires, du doublement de fréquence à l'ablation, dans des volumes de dimension caractéristique de l'ordre de la longueur d'onde du laser. En biologie et en médecine, ces phénomènes sont utilisés à des fins d'imagerie multiphotonique ou pour détruire des tissus vivants. L'introduction de nanoparticules plasmoniques, qui concentrent le champ électromagnétique incident dans des régions de dimensions nanométriques, jusqu'à une fraction de la longueur d'onde, amplifie les phénomènes non-linéaires tout en offrant un contrôle beaucoup plus précis de la déposition d'énergie, ouvrant la voie à la détection de molécules individuelles en solution et à la nanochirurgie.

La nanochirurgie repose principalement sur la formation d'une bulle de vapeur à proximité d'une membrane cellulaire. Cette bulle de vapeur perce la membrane de manière irréversible, entraînant la cellule à sa mort, ou la perturbe temporairement, ce qui permet d'envisager de faire pénétrer dans la cellule des médicaments ou des brins d'ADN pour de la thérapie génique. C'est principalement la taille de la bulle qui va décider de l'issue de l'irradiation laser. Il est donc nécessaire de contrôler finement les paramètres du laser et la géométrie de la nanoparticule afin d'atteindre l'objectif fixé. Le moyen le plus direct à l'heure actuelle de valider un ensemble de conditions expérimentales est de réaliser l'expérience en laboratoire, ce qui est long et coûteux. Les modèles de dynamique de bulle existants ne prennent pas en compte les paramètres de l'irradiation et ajustent souvent leurs conditions initiales à partir de leurs mesures expérimentales, ce qui limite la portée du modèle au cas pour lequel il est écrit. Ce mémoire se propose de prédire la taille maximale ainsi que la dynamique des bulles générées par des impulsions ultrabrèves en fonction uniquement de la géométrie de la particule et des paramètres du laser, entre autres la durée de pulse, la longueur d'onde centrale et la fluence d'irradiation.

Les phénomènes physiques successifs de l'irradiation initiale à la bulle finale opèrent sur

des échelles de temps et d'espace parfois très distinctes, de quelques fs entre deux collisions successives dans le plasma aux dizaines de nanosecondes de la bulle, du volume de $\simeq 10^5$ nm^3 où est déposée l'énergie aux $\simeq 1 - 10\,\mu$m^3 de la bulle. La simulation de l'intégralité des phénomènes est bien trop exigeante en temps et en ressources de calcul pour être envisageable. Une approche multi-échelle est donc implémentée, qui découple la déposition de l'énergie dans le système eau-particule du transfert de cette énergie dans l'or et dans l'eau, de la dynamique de bulle proprement dite.

Les fortes incertitudes expérimentales sur les valeurs d'un certain nombre de paramètres utilisés dans le modèle ont motivé la mise en place d'une optimisation d'un total de 9 facteurs par comparaison avec des dynamiques de bulles acquises au sein de notre groupe pour une irradiation de 45 fs hors-résonance, à 800 nm dans le proche infrarouge, de particules d'or de 100 nm.

Ces valeurs permettent alors de confronter les prédictions du modèle pour trois configurations expérimentales, publiées ou mesurées au sein de notre groupe. Le modèle reproduit fidèlement la dynamique de bulle autour de particules d'or de diamètres beaucoup plus petits (9 nm) irradiées en-résonance. Les bulles mesurées font pourtant moins de 20 nm de rayon, environ 30 fois moins que les bulles sur lesquelles le modèle est entraîné. Le modèle prédit également correctement les seuils de cavitation à 800 nm pour une large gamme de diamètres de particules (80-210 nm) et durées de pulse (70 fs-5 ps), données acquises au sein de notre groupe. Le modèle est enfin testé pour des particules de géométrie plus complexe, des particules cœurs-couronnes SiO_2-Au. La transmission d'une solution de ces particules irradiée par un laser 70 fs à 800 nm est mesurée expérimentalement, et précisément reproduite numériquement.

La modélisation multi-échelle développée permet donc effectivement de prédire la taille maximale de la bulle comme sa dynamique pour des durées de pulses sur deux ordres de grandeur, pour des irradiations en résonance comme hors-résonance, des particules de 9 nm à plus de 200 nm et des particules sphériques comme des coeurs-couronnes, ce qui en fait un outil puissant qui pourra aider à la conception de nanomatériaux optimisés pour la cavitation, et par là pour la nanochirurgie. Les différentes étapes de la modélisation permettent en outre

de comprendre plus en détail les mécanismes physiques derrière la cavitation.

ABSTRACT

Ultrashort lasers and nanotechnologies have dramatically changed the way we see and interact with matter at the nanoscale. Faster than the characteristic times of the irradiated medium, these very large intensity pulses induce strong nonlinear effects, e.g. doubling the frequency or ablation in regions about the size of the laser wavelength. Biomedicine strongly benefits from these phenomena, for instance with two-photon imaging and ablation of living tissues. Plasmonic nanoparticles can concentrate the laser energy even further, in volumes of about a tiny fraction of the wavelength, through the electromagnetic field redistribution induced by the collective oscillations of the quasi-free electrons of the structure. The nonlinear interactions are greatly amplified and allow for a fine tuning of the energy deposition, paving the way towards single-molecule imaging or nanosurgery.

Nanosurgery relies mainly on the formation of a bubble in close proximity to a cell membrane. Permanent as well as transient damage may be inflicted to the cell, depending on the bubble size. This can lead to either cell death or to a short-lived hole in the membrane, through which drugs or DNA brands can penetrate the cell. A precise control of the bubble dynamics and therefore of the irradiation parameters (of the laser and the nanoparticle) is required for real-life applications. As of today, the only possible optimisation is an experimental one, but it is costly. Existing theoretical models of the bubble dynamics are usually self-consistently solved through determination of the initial condition that depend on the measured bubble diameter, which restricts the use of such model to the very precise case it was written for. This thesis therefore aims to build a theoretical framework that can successfully predict both the maximal diameter and bubble dynamics resulting from the ultrafast irradiation of nanostructures of different geometries by using lasers of various pulse widths, central wavelengths and irradiation fluences.

The physics of the irradiation is quite complex and spans over multiple time and space scales, from the $\simeq$100 fs, nanometric energy deposition, to the $\simeq$100 ns, micrometric bubble dynamics and shockwave propagation. The complete simulation of the whole interaction is extremely time- and computer-intensive, and is as such not envisageable. A multiscale

approach is therefore implemented, that decouples the energy deposition in the system to the transfer of this energy to the nanostructure and surrounding medium, to the bubble dynamics.

The large uncertainties on measurements of parameters used in the model have prompted the need to optimize a total of 9 factors on a dataset acquired by our group with shadowgraphic imaging technique. 45 fs, 800 nm off-resonance laser irradiation of 100 nm gold spherical nanoparticles were obtained for three different fluences. Iterative comparison of the numerical prediction with the experimental dynamics led to optimized values of the 9 parameters.

The validity range of the optimal solution is then assessed for three different experimental configurations available in the literature or acquired in our group. Bubble dynamics around 9 nm diameter gold nanoparticles, irradiated at 400 nm during 100 fs, close to their resonance peak, are accurately reproduced. Their bubbles are only $\simeq$50 nm in diameter, about 30 times smaller that the bubbles the model was trained on. Cavitation thresholds are also correctly predicted for a collection of nanoparticles of diameter from 80 nm to 210 nm and a two orders of magnitude range of pulse widths (70 fs-5 ps). Lastly, the model is tested on SiO_2 core-Au shell nanoparticles, for a 800 nm, 70 fs irradiation. The transmission signal as recorded in our group is precisely reproduced by the model, in both amplitude and lifetime.

The multiscale framework developed in this thesis is therefore capable of accurate quantitative prediction of the bubble dynamics resulting from an ultrafast irradiation of various pulse widths in the fs and ps range, at different wavelengths, for particles from 9 nm to 210 nm and solid sphere as well as core-shells. The modeling furthermore gives valuable insight on the physics of the plasma formation and relaxation as well as cavitation onset and bubble growth and collapse.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ iv

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIÈRES ix

LISTE DES TABLEAUX xi

LISTE DES FIGURES xii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xviii

LISTE DES ANNEXES xix

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 5

2.1 Irradiation par laser de nanoparticules plasmoniques 5

2.1.1 Irradiation ultracourte : modification de la réponse optique 5

2.1.2 Chauffage de la particule 7

2.2 Génération de plasma par laser 9

2.2.1 Photoionisation : ionisation multiphotonique et par effet tunnel . . . 11

2.2.2 Ionisation par impact 11

2.3 Evolution thermodynamique du milieu d'irradiation 13

2.3.1 Métastabilité, spinodale et nucléation 13

2.3.2 Dynamique de bulles 17

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : MULTISCALE MODELING OF PLASMONIC ENHANCED ENERGY TRANSFER AND CAVITATION AROUND LASER-EXCITED NA-

NOPARTICLES 23
3.1 Authors 23
3.2 Abstract 23
3.3 Introduction 24
3.4 Results and Discussion 26
3.5 Conclusion 36
3.6 Methods 36
3.6.1 Sample preparation 36
3.6.2 Time-resolved shadowgraphic imaging 37
3.6.3 Time-resolved probe scattering 37
3.6.4 Modeling framework 37
3.7 Acknowledgments 39
3.8 Author contributions 39

CHAPITRE 4 DISCUSSION GENERALE 41
4.1 Choix des conditions initiales 41
4.1.1 Ondes de choc 41
4.1.2 Transfert de chaleur par conduction 42
4.2 Dynamique de bulle 44
4.2.1 Sphéricité des bulles 44
4.2.2 Durée de l'impulsion 45

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 47
5.1 Synthèse des travaux 47
5.2 Limitations de la solution proposée 48
5.3 Améliorations futures 48
5.3.1 Un peu plus loin... 48
5.3.2 Beaucoup plus loin... 49

RÉFÉRENCES 52

ANNEXES 66

LISTE DES TABLEAUX

Table A.1. Equations for the 3D modeling of the energy deposition following the laser pulse 67
Table A.2. Parameters used for the 3D simulation of the interaction of a gold nanoparticle and an ultrafast laser. 68
Table A.3. Equations for the conductive heat transfer. 74
Table A.4. Equations for the bubble dynamics. 77
Table A.5. Parameters for the bubble dynamics simulation. 77
Table A.6. Experimental fluences for the cavitation threshold (mJ/cm^2) 82
Table A.7. Experimental error bars for the cavitation threshold (mJ/cm^2) 82

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Interaction entre un laser ultrarapide et une nanoparticule plasmonique. L'irradiation chauffe la particule et excite un nanoplasma, qui se relaxe extrêmement rapidement, générant de fortes ondes de choc et éventuellement une bulle. 5

Figure 2.2 Des électrons aux propriétés optiques. (a) L'oscillation collective des électrons crée une distribution de charge à la surface de la particule (b) Une particule d'or de 100 nm de diamètre résonne dans le visible. La position du pic dépend de la taille de la particule. L'amplification du champ à 800 nm est superposée aux sections efficaces. L'amplification maximale est de 4.45 et est située très proche de la particule, l'intensité est 20 fois plus élevée que dans le milieu. 6

Figure 2.3 Ionisation par fort champ électromagnétique. (a) Plusieurs mécanismes permettent aux électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Leur importance relative est conditionnée par l'irradiation considérée : (b) suivant la valeur du paramètre de Keldysh γ, qui dépend du champ incident en $\widetilde{\Delta}/E$, l'excitation va être essentiellement multiphotonique pour des pulses peu intenses et essentiellement par effet tunnel pour de très grandes intensités. A 800 nm, pour des pulses fs et des fluences autour du seuil de cavitation, les valeurs prises par ce paramètre restent autour de 1. Dans le schéma, $\widetilde{\Delta}$ représente l'énergie de la bande interdite et Φ est la barrière énergétique à franchir pour un électron de la nanoparticule qui serait expulsé dans l'eau. 10

Figure 2.4 Diagramme de phase de l'eau. En plus des séparations habituelles liquide-gaz, d'autres zones du diagramme de phase prennent leur importance lors d'un changement de phase explosif. Le trajet en pointillés I illustre un changement de phase habituel : le fluide suit la binodale, la courbe de saturation, jusqu'à la température d'ébullition, et se sépare ensuite en phases distinctes. Lors d'un changement de phase explosif, le fluide pénètre dans les zones métastables (en dégradé rouge) et ne change de phase qu'arrivé à la spinodale (cinétique), où la barrière énergétique entre les phases s'évanouit (est du même ordre de grandeur que les fluctuations thermiques). La trajectoire II est typique d'un volume d'eau proche d'une nanoparticule irradiée hors-résonance : le fluide monte dans une zone supercritique avant de se ruer dans une zone métastable. 14

Figure 2.5 Mesures de dynamique de bulle. (a) Mesures expérimentales de la dynamique de bulles générées par un laser femtoseconde (45 fs), à 800 nm, autour de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre pour trois fluences différentes. Reproduction avec autorisation de la figure 3b de Boutopoulos et al. [1]. (b) Mesure de transmission après l'irradiation des mêmes nanoparticules par une impulsion laser de durée de 1 ps, à 800 nm. Reproduction avec autorisation de la figure 2 de Lachaine et al. [2]. La courbe de transmission à 450 mJ/cm^2 en médaillon permet de voir le rebond des bulles (entre 0.5 μs et 1 μs). 18

Figure 3.1 Design of NPs and irradiation protocols for nanomedecine applications. Numerical optimization of the NP size, shape and composition and of the laser parameters to achieve a given target bubble diameter and temporal evolution makes biological applications possible 26

Figure 3.2 Physical mechanisms and associated modeling framework of bubble formation around plasmonic nanoparticles.(a) Illustration of the different energy transfer mechanisms that lead from the plasmon excitation to the generation of a nanoscale bubble. Their approximate timescales are indicated on the left axis. (b), Multiscale modeling framework used to describe these mechanism. The individual blocks represent the three sub-models described in the text. 27

Figure 3.3 Parameterization of the modeling framework using a machine-learning strategy. (a) From left to right : the cavitation and bubble dynamics model contains a series of unknown parameters that must be determined to yield accurate prediction of bubble dynamics The values of the parameters are numerically optimized via comparison of the bubble dynamics predictions for 45 fs, 800 nm irradiation of 100 nm AuNPs with experimental data from Boutopoulos et al. [1]. Peak fluence is used. (b), Optimized parameters values obtained from the top-scoring solution. Values reported in the literature are indicated when available. (c), Portion of the energy that dissipates in the shockwave as a function of the bubble energy density. Highlighted is the range of energy densities corresponding to the points shown in (d). (d), Prediction of the bubble size after 20 ns for the same laser wavelength and pulse width, and comparison with experimental data from Boutopoulos et al. [1]. x axis is peak fluence. 30

Figure 3.4 Predictions of our modeling framework for various NP shape, size and irradiation parameters.(a) Prediction of the maximum radius and (b) dynamics for a 9 nm AuNP irradiated with 100 fs, 400 nm laser pulses. Dynamics is shown at a peak fluence of 150 mJ/cm^2 . The experimental values are taken from Kotaidis and Plech [3]. The black squares and blue circles show values obtained with the SAXS and the liquid scattering methods, respectively. (c) Time-resolved shadowgraphic imaging characterization of the cavitation threshold around NPs of various sizes irradiated with 800 nm laser pulses of various pulse widths. Dotted lines show the predicted fluence required to generate bubbles with a diameter of 1.04 μm that best fits the data. (d) Maximum bubble diameters obtained for numerous pulse widths, particle diameters and fluences. A $d\,\alpha\,E^{1/3}$ law accurately describes the behavior for large bubbles. The inset focuses on smaller bubbles, for which a different $d\,\alpha\,E^{1/2}$ law is deduced. (e) Probe scattering signal acquired (circle) and simulated (lines) for cavitation around a NS660 AuNS irradiated with 70 fs, 800 nm laser pulses at various fluences (42,56,84 and 102 mJ/cm^2). (f) Experimental (circle) and simulated (line) evolution of the minimum level of the probe scattering signal as a function of the incident average laser fluence. 32

Figure 3.5 Plasma calculations from the 3D model step in figure 3.4c at the cavitation threshold. (a) Contribution of the plasma-heated volume $V_{c,pl}$ to total the initial bubble volume V_c. (b) Total energy deposited in the plasma and in the NP. (c) Ratio of the energy absorbed in the plasma and in the NP. (d) Initial bubble diameter corresponding to V_c. (e) Portion of the deposited energy that is dissipated in the shockwave. (f) Energy density in the initial bubble of volume V_c. 34

Figure 4.1 (a) Evolution de la masse volumique de l'eau autour d'une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre suite à une irradiation de 1 ps, à 450 mJ/cm^2 calculée avec les équations de Navier-Stokes (b) distance à la nanoparticule du maximum de la pression (trait plein bleu) et du lieu des points où ρ=ρ_c (pointillés rouges), assimilés respectivement à la position de l'onde de choc et à la limite de la bulle (c) Evolution temporelle de la vitesse de l'onde de choc (SOC) et de l'ensemble des points où ρ=ρ_c(SVB) ainsi que les vitesses de l'onde et de la paroi de la bulle données par les realtions de Rankine-Hugoniot, respectivement RHOC et RHVB. 43

Figure 4.2 Evolution de la masse dynamique et de la température de l'eau autour de la nanoparticule quand seule la conduction joue un rôle. Les 8 courbes sont espacées à chaque fois de 8 ps. Les conditions d'irradiation sont les mêmes que pour la figure 4.1. 44

Figure A.1 Determination of the initial thermodynamic variables. (a) Trajectories in water phase diagram for various ratios of the energy deposition in the plasma and in the nanoparticle. Plasma heating translates in an isochoric transition (vertical line), whereas conduction-only heat transfer is assumed to follow the binodal. (b) Plasma-mediated isochoric heating. (c) Conductive heat transfer along the binodal 73

Figure A.2 Influence of the shape of the temperature profile chosen to calculate the enthalpy. Linear, exponential and quadratic profiles were tested and compared with the classical enthalpy given by Tait equation of state. 79

Figure A.3 Fitness of the top 100 solutions for successive optimization steps. . . 81

Figure A.4 Point cloud envelope and best fit for small bubbles for the normal model and for the model with viscosity and surface tension artificially reduced to a hundredth of their value. 83

Figure A.5 Numerical reconstruction of the experimental probe scattering signal. (a) The Gaussian beam of the probe laser illuminates the solution. (b) The fluence of the pump laser is calculated at every point, leading to the calculation of the bubble dynamics and extinction cross-section of the bubbles. Final integration yields the transient transmission signal, shown in (c). 83

Figure A.6 Plasma composition for 1.04 μm bubbles. (a) Maximal plasma temperature. (b) Maximal electronic density. (c) Total number of excited electrons during the irradiation. 84

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

DFT	Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)
TTM	Two-Temperature Model (modèle deux températures)
ADN	Acide DésoxiriboNucléique
ARN	Acide RiboNucléique
SP	Surface Plasmon (plasmon de surface)
CNT	Classical Nucleation Theory (théorie classique de la nucléation)
(Au)NP	Nanoparticule (d'or)
(Au)NS	Particule cœur-couronne (en or)
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (Diffusion de rayons X aux petits angles)
LS	Liquid scattering (diffusion au rayons X)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A SUPPLEMENTARY INFORMATION 66

Annexe B LISTE DE PUBLICATIONS 86

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Jusqu'à tout récemment, la limite de la diffraction était considérée comme la limite la plus basse que l'on pouvait rêver atteindre en optique. Il était impossible de voir ou de manipuler des échantillons plus petits que la longueur d'onde que l'on utilisait [4]. Avec l'avènement de la (nano)plasmonique, ces limites physiques n'existent plus. La lumière peut être concentrée dans des volumes de quelques nanomètres de côté seulement [5–7], ou ralentie à l'envi [8]. Les seules limites qui persistent sont celles de l'imagination : des mémoires optiques commencent à voir le jour [9], des progrès remarquables sont effectués au niveau de l'efficacité des cellules photovoltaïques [10, 11], des lasers plasmoniques sont mis au point [12, 13] ; et ce n'est qu'un début [14].

Les matériaux plasmoniques interagissent également avec leur milieu environnant, ce qui permet d'envisager d'agir directement sur ledit milieu, comme pour la distillation d'un liquide[15, 16] ou encore le refroidissement d'une structure par résonance du flux radiatif [17, 18].

C'est ce dernier aspect qui est le plus susceptible d'intérêt dans le domaine biomédical. Le mariage de nanomatériaux qui concentrent l'énergie à une échelle nanométrique avec des lasers qui peuvent pénétrer profondément dans les tissus ouvrent la voie à ce qu'on peut appeler la nanochirurgie. Les revues de Boulais [19] ou Vogel [20, 21] dressent l'état des lieux : on peut aujourd'hui tuer des cellules par photothermie, en chauffant le milieu cellulaire grâce à l'absorption de la lumière d'un laser par des nanoparticules d'or [22], ou encore en perforant la membrane cellulaire en générant des bulles de vapeur autour de ces particules [23–25]. Tout dernièrement, ce phénomène a pu être constaté *in vivo* [26]. Avec une maîtrise plus fine du diamètre de la bulle, il est même possible de venir détruire une zone spécifique sur un chromosome [27] ou de transfecter une cellule, ce qui permet de faire entrer dans une cellule des médicaments ou des brins d'ADN [28], sans la tuer.

Toute une branche de la plasmonique s'est donc focalisée sur ces applications biomédicales. Un matériau plasmonique est défini comme étant un matériau dont la permittivité admet

une partie réelle négative et très grande en valeur absolue devant sa partie imaginaire. Ces deux propriétés conditionnent la réponse optique du matériau.

A l'instar des autres métaux, l'or est un matériau plasmonique. Sa faible toxicité et relative biocompatibilité lui offrent une place de choix dans l'univers biomédical. L'or a ainsi été décliné sous toutes les formes possibles, de particules sphériques aux nanobâtons [29], en passant par des particules composées d'un cœur souvent en silice et d'une couronne en métal [30], des pyramides [31] et bien plus encore [32–35]. Ces différentes formes servent des objectifs bien particuliers. En jouant sur les dimensions, les nano-bâtons et les cœurs-couronnes peuvent absorber plus particulièrement dans une très large gamme de longueurs d'onde. En biomédical, les longueurs d'onde les plus populaires sont celles du proche infrarouge, qui correspondent à un bon compromis entre la profondeur de pénétration dans les tissus vivants et l'absorption par lesdits tissus. Cette absorption chauffe la particule, et peut conduire à son explosion en particules plus petites, qui sont indésirables puisque trop petites pour être traitées par le système immunitaire et capables de venir s'insérer entre des brins d'ADN et d'ainsi perturber le bon fonctionnement de la cellule.

Il faut donc trouver une géométrie de particule qui puisse chauffer suffisamment le milieu sans se briser [30], ou alors chercher un nouveau mode de dépôt de l'énergie dans le milieu [23]. Dans le premier cas, la particule absorbe des photons incidents et par la suite chauffe et transmet cette chaleur au milieu environnant. Dans le second, l'amplification de champ intense au voisinage des nanostructures plasmoniques facilite l'ionisation de molécules d'eau et permet l'apparition de nanoplasmas [23, 36], qui absorbent de l'énergie et la transfèrent directement dans l'eau, sans passer par la nanoparticule. Dans tous les cas, une fois transférée à l'eau, cette énergie entraîne la génération d'ondes de choc et si suffisamment grande, la formation d'une bulle.

Il serait donc extrêmement profitable d'avoir accès à un outil qui permette de prédire les capacités à produire une bulle d'une particule de géométrie donnée irradiée par un laser donné, sans avoir à réaliser l'expérience en laboratoire. Des modélisations exhaustives, en dynamique moléculaire [37, 38] ou en modélisation continue [23, 39] sont bien trop demandantes en terme de ressources informatiques pour être appliquées à de l'optimisation de particules.

Quelques chercheurs ont proposé des modèles de dynamique de bulle qui consistent en une simple équation différentielle 0D, dont les conditions initiales sont ajustées pour retrouver les mesures expérimentales, et non pas basées sur des considérations physiques [3, 40, 41].

En regardant plus en détail les mécanismes physiques à l'œuvre lors d'une irradiation ultrarapide [23, 42–44], des tendances émergent : le dépôt d'énergie dans le système est extrêmement rapide, de l'ordre de la durée d'impulsion ($\simeq$ 100 fs-10 ps), et très localisée. Le transfert énergétique, notamment par conduction, est bien plus lent ($\simeq 10 - 100$ ps), du même ordre de grandeur que les débuts de la formation de bulle. La dynamique de bulle, elle, s'étale sur plusieurs ordres de grandeurs en temps (100 ps-100 ns) comme en espace (de $\simeq 10^5$ nm^3 à $\simeq 1 - 5\mu$m^3). Ce mémoire propose un modèle théorique multi-échelle. Le dépôt d'énergie est calculé en 3D par éléments finis en reprenant le modèle théorique développé par Boulais et al. [23], qui inclut aussi bien l'absorption d'énergie dans la particule proprement dite que l'ionisation des molécules d'eau et la formation d'un nanoplasma. La deuxième étape s'attache à déterminer grâce à un système d'équations différentielles ordinaires en 0D les conditions initiales pour la dynamique de bulle : volume, masse volumique, énergie et vitesse d'expansion initiaux ainsi que température de la particule sont calculés séparément pour les différents types de transferts énergétiques et recombinés par la suite via une moyenne pondérée. Ces conditions initiales permettent alors de calculer l'évolution de la bulle en fonction du temps avec un modèle basé sur l'équation de Gilmore [45], à laquelle est rajoutée une équation de conservation de l'énergie ainsi que des transferts de masse et de chaleur aux interfaces bulle-eau liquide et nanostructure-bulle en adaptant le travail de Kreider et al. [46]. Un certain nombre de paramètres, régissant en particulier l'émission de l'onde de choc et les transferts de masse et de chaleurs aux différentes interfaces du système particule-bulle-solution aqueuse, ne sont pas connus avec certitude. Le modèle de bulle est donc optimisé sur un ensemble de mesures expérimentales publiées précédemment dans notre groupe (Boutopoulos et al. [1]) pour une irradiation à 800 nm et 45 fs de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre. Les valeurs fournies par l'algorithme d'optimisation sont très proches des valeurs reportées dans la littérature dans la majorité des cas, et du même ordre de grandeur pour les autres. Une fois l'optimisation réalisée, le modèle est testé sur plusieurs ensembles de données, certains publiés dans la littérature (Kotaidis and Plech [3]), d'autres obtenus par des membres de

notre groupe pour le projet développé dans ce mémoire. Dans l'optique de balayer un éventail aussi large que possible de configurations expérimentales, la validation est effectuée sur des particules de tailles très différentes (9 nm à 210 nm), pour des durées de pulses de 45 fs à 5 ps, à plusieurs longueurs d'onde (400 nm et 800 nm), pour des particules d'or sphériques et pour des particules cœurs-couronnes. Certaines des bulles calculées sont donc essentiellement dues à la relaxation du plasma excité autour de la nanoparticule, d'autres sont générées par conduction thermique uniquement, et les diamètres de bulle varient sur deux ordres de grandeurs, de 20 nm à 5 μm. Les données expérimentales sont en outre obtenues par plusieurs méthodes distinctes : diffusion de rayon X aux petits angles (Kotaidis and Plech [3]), imagerie par shadowgraph résolue en temps (Boutopoulos et al. [1]) ou étude de la transmission d'une solution de nanoparticules obtenue au cours du temps par un système pompe-sonde (Lachaine et al. [2, 47]).

Le modèle multi-échelle développé dans ce mémoire, entraîné sur des données disponibles dans la littérature, est donc capable de prédire avec précision les dynamiques et diamètres de bulle générées par des impulsions ultrabrèves pour de multiples configurations expérimentales, en moins de 24h sur un ordinateur de bureau normal, ce qui en fait un outil intéressant pour le design de nanomatériaux pour applications biomédicales.

Le chapitre 2 analyse en détail les mécanismes physiques menant à la formation de la bulle ainsi que les cadres théoriques trouvés dans la littérature qui permettent leur simulation. Le chapitre 3 décrit la solution apportée ainsi que les résultats obtenus, sous la forme d'un manuscrit soumis pour publication à Nature Nanotechnology. Le chapitre 4 complète brièvement le chapitre 3 de quelques éléments intéressants de la modélisation relatifs à l'émission des ondes de choc et la détermination des conditions initiales.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre donne les éléments théoriques nécessaire à la compréhension de la solution proposée tout en présentant brièvement la littérature pertinente. La première partie se focalise sur la nanoparticule et analyse sa réponse lors d'une irradiation par un laser femto- ou picoseconde (figure 2.1). La deuxième partie se focalise sur l'excitation d'un plasma en milieu aqueux. La troisième et dernière partie traite du transfert d'énergie au milieu, l'eau, et de sa réponse thermodynamique, de l'émission d'ondes de choc à la formation d'une bulle.

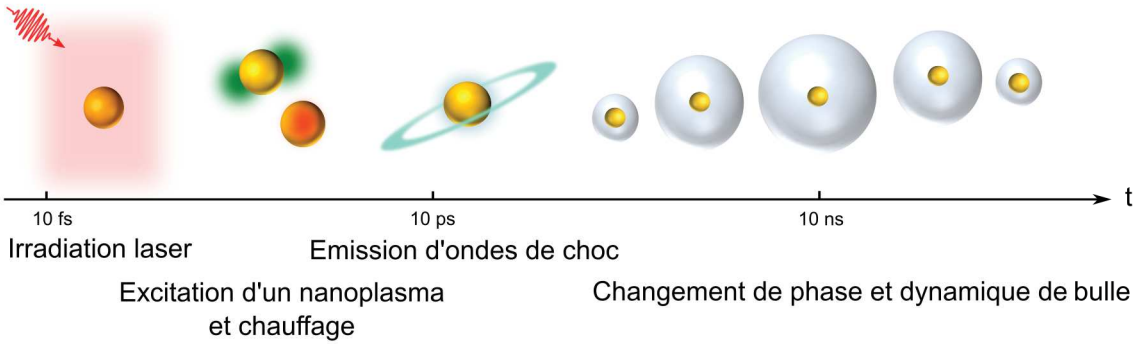


Figure 2.1 Interaction entre un laser ultrarapide et une nanoparticule plasmonique. L'irradiation chauffe la particule et excite un nanoplasma, qui se relaxe extrêmement rapidement, générant de fortes ondes de choc et éventuellement une bulle.

2.1 Irradiation par laser de nanoparticules plasmoniques

Les matériaux plasmoniques réagissent à la lumière de façon remarquable. Sous l'influence d'un champ électromagnétique incident, les électrons de la structure sont mis en oscillation (figure 2.2) et absorbent de l'énergie, ce qui modifie la réponse optique de la particule et se traduit à plus long terme par un chauffage.

2.1.1 Irradiation ultracourte : modification de la réponse optique

Cette oscillation collective du nuage électronique de la particule porte le nom de plasmon (de surface). Quand la fréquence de l'excitation lumineuse se rapproche de la fréquence d'oscilla-

tion propre des électrons, une résonance se produit et l'absorption de photons par la particule est maximisée. L'énergie du plasmon est suffisante pour émettre un photon ou créer des paires électrons-trous (excitations intra- ou interbandes) [12, 48]. Lors de leur recombinaison, ces paires émettent des phonons, ce qui va augmenter l'agitation thermique des atomes de la particule et donc la température en quelques picosecondes. Durant les quelques premières dizaines/centaines de femtosecondes de l'irradiation, la distribution des électrons est non thermale, certains électrons sont beaucoup plus excités que les autres. Ils prennent le nom d'électrons chauds et peuvent changer significativement la réponse optique de la particule [49–53].

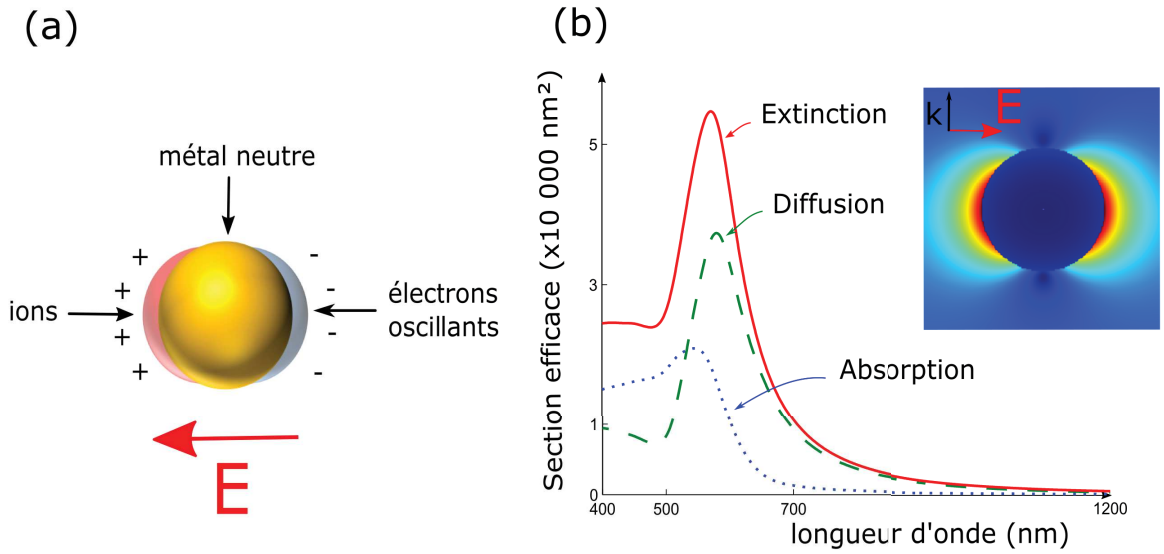


Figure 2.2 Des électrons aux propriétés optiques. (a) L'oscillation collective des électrons crée une distribution de charge à la surface de la particule (b) Une particule d'or de 100 nm de diamètre résonne dans le visible. La position du pic dépend de la taille de la particule. L'amplification du champ à 800 nm est superposée aux sections efficaces. L'amplification maximale est de 4.45 et est située très proche de la particule, l'intensité est 20 fois plus élevée que dans le milieu.

L'oscillation de la charge à la surface de la particule redistribue le champ électromagnétique autour de la particule. Pour des particules très petites devant la longueur d'onde d'irradiation, l'approximation dipolaire est utilisée. La particule émet donc un champ électromagnétique anisotrope. Dans certaines directions, le champ est très faible, dans d'autres, il est fortement

accentué. Dans les zones concernées, des électrons plus énergétiques peuvent être éjectés de la particule [48] (une éjection d'ions peut même compléter l'éjection d'électrons [54, 55] en cas de champ incident vraiment intense).

Même en cas d'irradiation de faible intensité, pour laquelle le nombre d'électrons chauds n'est pas très élevé, la réponse optique de la particule peut différer de ce que prédisent les théories classiques. Il est d'abord nécessaires d'utiliser des données obtenues spécifiquement pour des matériaux nanométriques, qui ne réagissent pas nécessairement de la même manière que leurs jumeaux macroscopiques. Pour l'or, la permittivité majoritairement employée pour les nanoparticules est celle obtenue par Johnson and Christry [56], qui sont descendus jusqu'à des échantillons de 18 nm d'épaisseur, de l'ordre ou plus petit que les particules utilisées dans ce mémoire. En dessous de cette taille, qui correspond à la distance de libre parcours moyen des électrons dans le matériau, de nombreux autres effets prennent de l'importance, des réflexions ou des diffusions de surface [57, 58] aux phénomènes purement quantiques lorsque l'on descend sous les 10 nm [59–61].

2.1.2 Chauffage de la particule

La réponse des électrons au champ d'excitation est beaucoup plus rapide que celle des atomes, plus lourds et avec une capacité thermique bien plus élevée. Il est donc courant de considérer pour des irradiations ultracourtes que les électrons quasi-libres et les "quasi-ions" de la particule forment deux sous-systèmes distincts, dont les temps de relaxation sont bien plus courts que le temps caractéristique d'interaction électron-ion [62]. Ceci permet l'emploi du modèle à deux températures (TTM, Two-Temperature Model), qui peut inclure des effets liés à la taille de la particule ou à des irradiations de quelques femtosecondes seulement, soit la durée du cycle optique [57, 63]. Les températures électronique et celle de la structure s'équilibrent en quelques dizaines de picosecondes. Cette modélisation relativement simple décrit fidèlement l'évolution thermodynamique du système : le chauffage rapide de la nanostructure fait osciller les atomes autour de leur position d'équilibre, ce que l'ont peut détecter directement par une étude de la diffusion de rayons X [41, 64], par l'oscillation de la résonance plasmonique [39] ou encore par la détection d'ondes de pressions générées par la compression-décompression

brusque de la solution autour des particules [65].

Pour des absorptions conséquentes d'énergie (quand la température de fusion est dépassée), plusieurs scénarios peuvent se produire. Si l'apport en énergie est suffisamment lent, une fusion classique a lieu, suivie éventuellement d'une vaporisation lorsque la température continue de monter. Si l'apport en énergie est très rapide, des pressions gigantesques apparaissent et la particule se fragmente ou explose [43, 44, 66–70]. Une irradiation extrêmement intense peut même aller jusqu'à générer un plasma dans la nanostructure ; les forces de répulsion coulombiennes conduisent alors à l'explosion de la particule [71].

2.2 Génération de plasma par laser

Une irradiation par laser continu comme pulsé peut être envisagée. L'absorption étant maximale autour de la résonance, il est pertinent soit d'utiliser un laser à la longueur d'onde de résonance de la nanoparticule, soit d'utiliser une nanoparticule qui résonne à la longueur du laser. Pour des applications *in vivo*, les longueurs d'onde du proche infrarouge (autour de 800-1000 nm) sont particulièrement recherchées, puisque cette lumière n'est que peu absorbée par les tissus biologiques. Il est donc possible d'atteindre des profondeurs suffisantes pour envisager de traiter une tumeur sans avoir à faire une intervention chirurgicale. De nombreuses nanoparticules ont donc été conçues pour absorber dans cette fenêtre, comme les nanobâtons ou les particules cœur-couronne.

Un inconvénient majeur, cependant, reste le fait que l'absorption d'énergie dans ces nanoparticules peut les faire exploser en fragments plus petits, si petits (quelques nanomètres) qu'ils échappent à la vigilance du système immunitaire et risquent de s'intercaler entre deux brins d'ADN, gênant ainsi le bon fonctionnement de la cellule. Il faut donc trouver un moyen de délivrer l'énergie directement dans l'eau, sans passer par la nanoparticule. Nous avons vu dans la section précédente les effets de l'absorption dans la particule, nous allons maintenant regarder les conséquences de l'amplification de champ au voisinage de la particule.

L'intensité du champ électromagnétique dans un petit volume autour de la particule est telle que les électrons des molécules d'eau reçoivent plusieurs photons en même temps. Cette absorption non linéaire conduit à une ionisation des molécules d'eau et à la formation d'un plasma autour de la particule, plasma qui se relaxe ensuite, transférant son énergie à l'eau.

Le milieu biologique est excessivement complexe. Des dizaines d'espèces différentes coexistent et forment d'innombrables impuretés qui sont autant de niveaux intermédiaires entre les états au repos et les états excités. Malgré tout, l'approximation de l'eau pure donne de bons résultats, elle sera conservée dans la suite [21, 42].

La formation de plasma est un phénomène bien connu et couramment utilisé, en biomédical [20, 42] ou dans d'autres domaines [36, 72]. Il est possible de l'observer et de le caractériser, directement [73, 74] ou indirectement [75, 76]. Lorsqu'il est généré par des pulses courts

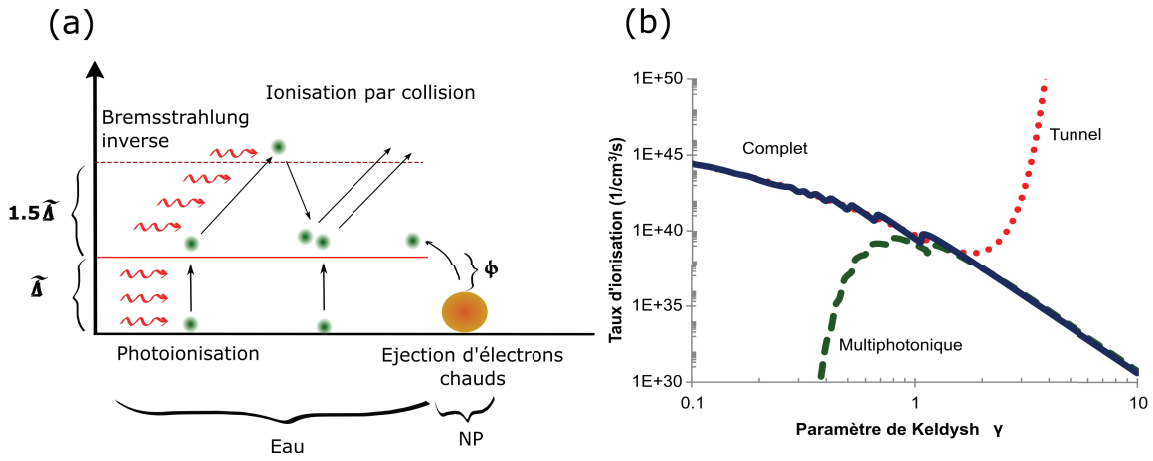


Figure 2.3 Ionisation par fort champ électromagnétique. (a) Plusieurs mécanismes permettent aux électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Leur importance relative est conditionnée par l'irradiation considérée : (b) suivant la valeur du paramètre de Keldysh γ, qui dépend du champ incident en $\widetilde{\Delta}/E$, l'excitation va être essentiellement multiphotonique pour des pulses peu intenses et essentiellement par effet tunnel pour de très grandes intensités. A 800 nm, pour des pulses fs et des fluences autour du seuil de cavitation, les valeurs prises par ce paramètre restent autour de 1. Dans le schéma, $\widetilde{\Delta}$ représente l'énergie de la bande interdite et Φ est la barrière énergétique à franchir pour un électron de la nanoparticule qui serait expulsé dans l'eau.

(nanosecondes), il rayonne et l'on peut ainsi déduire sa température de son spectre de rayonnement. Lorsqu'il est généré par des pulses ultracourts, en revanche, l'émission est souvent trop brève ou trop faible pour être détectée. Il faut s'en remettre aux mesures d'ondes de pression et tenter de remonter aux conditions qui les ont générées, ou aux bulles ou cavités qui se forment dans le liquide ou milieu d'irradiation. Pour les pulses courts, l'observation directe du plasma permet de parler de claquage optique lorsque le plasma commence à émettre et de formation de bulle quand la bulle apparait. Pour les pulses ultracourts, seule la bulle est visible, mais la dépendance de la taille de la bulle en fonction de la polarisation de la lumière incidente (linéaire ou circulaire) suggère fortement que le mécanisme est le même, les deux phénomènes étant simplement plus fortement couplés [47].

L'eau est transparente dans le visible, mais la formation d'un plasma a conduit à l'assimiler à un semiconducteur à large bande interdite. La valeur communément admise est de 6.5 eV [23, 42, 58, 77–79], même si cela fluctue un peu (7 eV dans [80], 8 eV dans [81]) et reste un sujet de recherche active [82].

2.2.1 Photoionisation : ionisation multiphotonique et par effet tunnel

Le premier mécanisme d'ionisation par ordre chronologique est celui de photoionisation. Le formalisme complet en a été développé dans les années 1960 par Keldysh [83] et est valable pour des pulses aussi courts que quelques cycles optiques seulement (~ 10 fs) [84]. Ce formalisme sert toujours de référence aujourd'hui, tel quel [23, 42] ou dans une version simplifiée [58, 85–88]. La photoionisation regroupe deux phénomènes distincts (figure 2.3 (b)) : une ionisation par effet tunnel, et une ionisation multiphotonique. Si l'on se représente l'électron comme confiné dans un puits de potentiel (son atome), un champ électromagnétique d'amplitude suffisante peut localement abaisser la barrière de potentiel et faire passer l'électron dans la bande de conduction. Le même électron peut alternativement absorber plusieurs photons simultanément et sortir du puits de lui-même. Pour des applications biomédicales, les lasers utilisés sont typiquement autour de 800 nm, dans le proche infrarouge. Leurs photons étant autour de 1.5 eV, l'électron doit en absorber au moins 5. Une approximation consiste alors à considérer que le taux d'ionisation multiphotonique varie en l'intensité puissance 5 ; l'intensité du laser, et donc en particulier la durée de l'impulsion, est cruciale dans la dynamique du plasma.

2.2.2 Ionisation par impact

Pour des pulses extrêmement courts ($< 20 - 30$ fs), la quasi-totalité des électrons excités le sont par cette voie. Dès que la durée de l'impulsion augmente un peu, un second mécanisme vient d'abord aider puis supplanter la photoionisation : c'est l'ionisation par impact. La notion de temps qui a émergé dans la section 2.2.1 est importante. Alors que la photoionisation est un mécanisme instantané ou considéré comme tel, l'ionisation par impact est plus lente à démarrer. Une fois l'électron excité par ionisation multiphotonique, il continue à absorber des photons incidents (voire plusieurs). Pour conserver la quantité de mouvement, cette absorption implique en sus de l'électron et du photon un phonon [89] ou un ion [42], pour respectivement des densités électroniques faibles ou plus importantes, a fortiori pour des régimes autour du claquage optique. Dans le dernier cas, on parle d'"inverse Bremsstrahlung" ("rayonnement continu de freinage", rayonnement émis par des particules qui ralentissent).

Ces absorptions se produisent grosso-modo une fois par femtoseconde [42, 87, 90], parfois plus, suivant le matériau [89].

A force d'absorptions successives, l'électron atteint bientôt une énergie critique au-delà de laquelle il peut entrer en collision avec un électron dans la bande de valence et lui transférer assez d'énergie pour le faire passer à son tour dans la bande de conduction. Cette énergie est de l'ordre de 1.5 fois la largeur de la bande interdite. Plusieurs familles de modèles tentent de rendre compte de ce mécanisme, certains basés sur une bande de conduction à niveaux d'énergie discrets [91, 92], d'autres sur un modèle continu en affirmant que le taux d'ionisation est nul tant que l'énergie est inférieure à l'énergie critique [42, 78, 90], d'autres encore avec une fonction de collision complexe qui dispense d'un seuil explicite [23, 87], quand il ne s'agit pas carrément d'une simulation basée sur les équations de Boltzmann [89]. L'on se retrouve alors avec deux électrons dans la bande de conduction, qui vont à nouveau absorber des photons et exciter par collision d'autres électrons. On parle aussi d'ionisation par cascade, la densité électronique dans la bande de conduction augmente exponentiellement avec le temps. Un électron ayant besoin de environ $1.5 \times 6.5eV \simeq 11eV$ pour atteindre ce seuil, il faut de l'ordre de 10 fs pour qu'un électron puisse en percuter un autre (ce qui correspond à l'absorption successive de 7 photons, sans perte d'énergie entre deux absorptions). A partir de pulses d'une centaine de femtosecondes, c'est le mécanisme dominant [89, 91], qui devient même excessivement dominant au-delà de 200 fs [42, 82].

Un dernier mécanisme d'ionisation est constitué des électrons éjectés de la particule [48, 93]. S'il est négligeable pour des irradiations hors-résonance [29], il peut devenir aussi critique que les autres pour des géométries plus accidentées ou des irradiations en résonance, comme des agglomérats de particules ou des particules cœur-couronne [30].

Les électrons perdent ensuite progressivement leur énergie par rayonnement continu de freinage (Bremsstrahlung) [94], par collision avec les molécules d'eau [23, 39, 94, 95] ou par recombinaison. Ce transfert d'énergie est très rapide, de l'ordre de quelques picosecondes [42, 73, 85] pour les pulses ultracourts, et de la durée du pulse pour les pulses plus longs. Une (potentiellement) grande quantité d'énergie est transférée du plasma aux molécules d'eau en un temps très court.

2.3 Evolution thermodynamique du milieu d'irradiation

Pour les deux cas de transfert d'énergie explicités plus haut, la conduction de chaleur depuis la particule et la relaxation du plasma peuvent entraîner la formation d'une bulle autour de la NP. Le mécanisme d'apparition de la bulle peut en revanche être très différent. Il peut y avoir cavitation : dans un milieu où la température reste quasiment constante, un chute de pression en dessous de la pression de saturation peut "étirer" le fluide assez pour qu'il "rompe", par analogie avec les solides. Cette étirement se produit naturellement dans la sève des grands arbres [96] ou proche des hélices d'un bateau, la bulle ainsi générée est dite de cavitation. Il peut également y avoir explosion de vapeur : à pression constante, un chauffage très rapide et/ou très homogène peut faire monter la température au dessus de la température de saturation. Une petite perturbation suffit alors pour changer brutalement de phase. L'eau à grande profondeur dans la croûte terrestre [97], qui peut ressortir sous la forme de geysers, en est un exemple. Les deux cas sont rassemblés sous la dénomination de changement de phase explosif. Dans le cas de l'irradiation par laser, le changement de phase est une combinaison des deux [23, 42]. Une modélisation complète, partant des effets moléculaires et allant jusqu'à la dynamique de la bulle, est impossible avec les moyens actuels. Il faudrait pouvoir simuler sur 4 ordres de grandeurs en terme d'espace (1 nm-10 μm) et 8 ordres de grandeur en temps (1 fs-100 ns). Combiner les différentes approches et les lier au travers de conditions initiales pertinentes semble être l'approche la plus accessible et c'est celle qui sera reprise dans la suite du mémoire. Le reste de la revue de littérature va donc explorer plus en détail la physique du début de la cavitation ainsi que les approches habituellement utilisées pour modéliser ces phénomènes complexes de dynamique de bulle.

2.3.1 Métastabilité, spinodale et nucléation

Un fluide qui conserve un état donné hors des zones du diagramme de phase où cet état est supposé exister est qualifié de métastable. Le concept de métastabilité est connu depuis plusieurs siècles [96], mais il a fallu attendre la fin du XXème siècle avec en particulier Skripov [98, 99] pour commencer à accumuler des données fiables [100]. L'eau, autant pour son rôle dans toute les formes de vies connues que pour son comportement atypique au

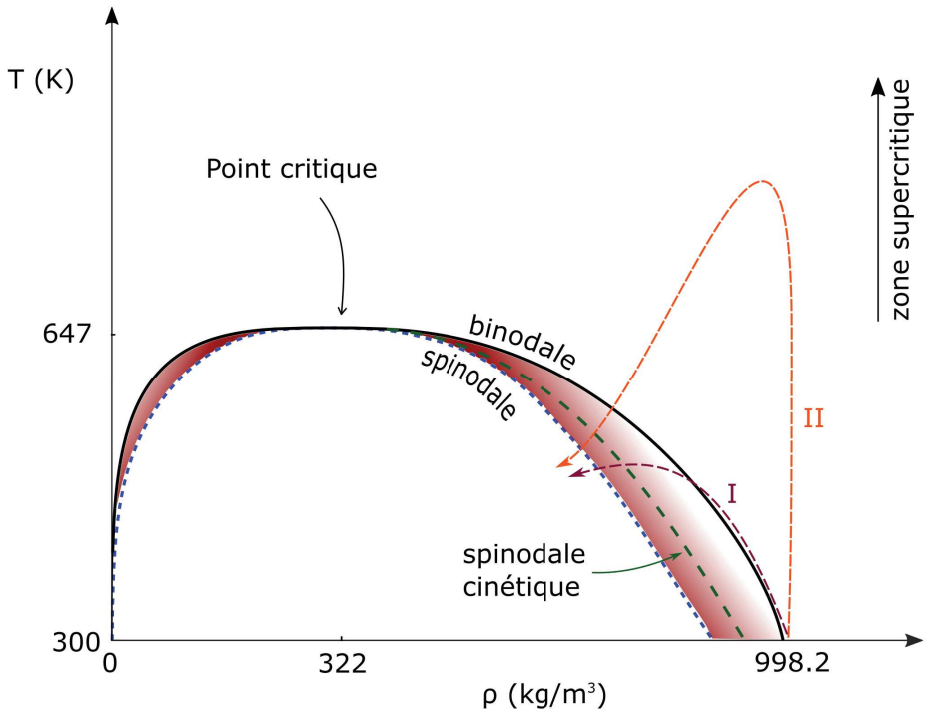


Figure 2.4 Diagramme de phase de l'eau. En plus des séparations habituelles liquide-gaz, d'autres zones du diagramme de phase prennent leur importance lors d'un changement de phase explosif. Le trajet en pointillés I illustre un changement de phase habituel : le fluide suit la binodale, la courbe de saturation, jusqu'à la température d'ébullition, et se sépare ensuite en phases distinctes. Lors d'un changement de phase explosif, le fluide pénètre dans les zones métastables (en dégradé rouge) et ne change de phase qu'arrivé à la spinodale (cinétique), où la barrière énergétique entre les phases s'évanouit (est du même ordre de grandeur que les fluctuations thermiques). La trajectoire II est typique d'un volume d'eau proche d'une nanoparticule irradiée hors-résonance : le fluide monte dans une zone supercritique avant de se ruer dans une zone métastable.

regard d'une majorité d'autres fluides [101], est spécialement étudiée. Toutes les expériences visant à obtenir les seuils d'explosion de vapeur concordent. En revanche, dans le cas d'une mise sous tension du liquide, de très grandes fluctuations sont observées, avec jusqu'à un ordre de grandeur d'écart [102, 103]. De nombreux travaux récents mesurent simultanément plusieurs variables thermodynamiques afin d'améliorer la précision de la mesure [103–105]. Les perturbations les plus petites peuvent déclencher la rupture du liquide, des particules cosmiques qui traverseraient l'échantillon [96, 106, 107] aux fluctuations thermiques au sein du fluide ou encore à cause des impuretés (poussières, nanoparticules, une surface, une bulle

déjà présente...). Cela complique la tâche des expérimentateurs, pour qui la taille de l'embryon initial de la bulle, le noyau (jusqu'à quelques molécules seulement) et la vitesse de la réaction (quelques picosecondes à quelques microsecondes) représentent déjà un défi en soi.

Ce changement de phase se produit donc dans des régions métastables, lorsque le fluide traverse la spinodale ou la spinodale cinétique (figure 2.4). La spinodale est définie comme l'ensemble des points du diagramme de phase au-delà duquel une phase donnée ne peut plus exister. Lors d'un changement de phase classique, il faut fournir ou prendre de l'énergie au système pour le faire changer de phase : la chaleur latente de vaporisation, de fusion, de condensation... Plus le système s'enfonce dans une région métastable, plus cette énergie diminue. A la spinodale, elle s'annule : une région entière de l'espace peut donc changer de phase instantanément ou presque. On parle de décomposition spinodale. En pratique, les fluctuations thermiques ou les impuretés déclenchent le changement de phase avant la spinodale, quelque part dans la région métastable, au niveau de la spinodale cinétique. De nombreuses définitions existent, basées sur des critères de taux de nucléation [108], sur le rapport entre l'amplitude des fluctuations dans le fluide et l'énergie d'activation, sur des simulations numériques [107] ou sur l'évolution des temps de fluctuation autour de l'équilibre comparés aux temps de formation d'un embryon de bulle [109, 110]. Les définitions changent, mais l'idée générale reste la même : dans une région métastable, ce n'est qu'une question de temps avant que le changement de phase n'opère.

La structure de l'eau sous haute pression ou dans une région métastable diffère de celle pour des conditions standard de pression et température : grâce à la diffusion par neutrons ou par rayons X, on sait que les molécules d'eau forment habituellement un réseau à travers leurs atomes d'hydrogène [111, 112]. Chaque molécule est reliée en moyenne à 4 voisines. En montant à 134 MPa et 600 °C, ce nombre chute à 0.6 [111]. On ne sait pas à ce jour si ces structures sont homogènes sur un large volume de fluide ou si quelques "macro-molécules" d'eau survivent au milieu de molécules individuelles, dans un état de quasi-vapeur. Les simulations numériques (dynamique moléculaire et DFT, théorie fonctionnelle de la densité) aboutissent à l'une ou l'autre des configurations suivant les modèles utilisés. Ce changement de structure du réseau des liaisons -H modifie considérablement les propriétés de l'eau : elle

peut efficacement dissoudre la biomasse ou participer au recyclage du plastique [113] ou servir de liquide de refroidissement dans les centrales nucléaires, du fait de sa grande capacité thermique et de l'absence de changement de phase [114, 115].

La grande incertitude inhérente aux mesures de taux de nucléation rend la modélisation ardue. Au fil des années, plusieurs approches ont été testées : les théories de nucléations classiques (CNT), et plus récemment grâce à la puissance de calcul disponible aujourd'hui, de la dynamique moléculaire et de la DFT. Les théories classiques ont quelques succès à leur actif, mais échouent à prédire la disparition de la barrière énergétique à la spinodale ou la dépendance en température du taux de nucléation. Du fait de leur relative simplicité et de leurs résultats analytiques, elles restent encore très utilisées aujourd'hui. L'une des hypothèses majeures faite dans cette approche est l'"approximation de capillarité", qui signifie en fait que l'on suppose que la thermodynamique classique s'applique : la matière est un milieu continu et les phénomènes sont à peu près toujours à l'équilibre [96, 100, 116]. En réalité, la bulle ou plutôt la cavité initiale pouvant ne faire que quelques nanomètres de diamètres, les approches classique ne donnent pas une description physique de la réalité. Avec des formalismes beaucoup plus lourds et une nouvelle définition du noyau [117, 118] ou avec des approches numériques de type DFT [119], l'approximation de capillarité peut être abandonnée, au prix de la simplicité. Cela signifie que l'on n'emploie plus la thermodynamique continue pour des systèmes de dimension moléculaire [117, 118, 120–123]. Cette thermodynamique des petits systèmes [124–131] est applicable pour des systèmes où les effets de surface sont dominants et où le nombre de molécules fluctue. Cela donne naissance à des entropies et énergies non extensives [126, 127, 132] et définitions alternatives de températures aux échelles nanométriques [133, 134].

Ces approches permettent l'étude de la formation de la bulle depuis les tous premiers instants : dans un fluide, à un moment donné, un vide interstitiel apparait suite à une fluctuation. Suivant le diamètre de cette cavité, soit le fluide revient à son état premier, soit la cavité grossit jusqu'à former une bulle. Ce résultat semble indépendant du potentiel intermoléculaire utilisé [135–137]. Il est également possible en regardant une bulle déjà formée de déterminer où était le fluide dans la zone métastable lors du changement de phase [121, 122, 136] : pour

une bulle formée près de la binodale, la densité de l'eau varie continument à travers l'interface, la densité au centre de la bulle étant très proche de celle de la vapeur. Lorsque la bulle résulte d'un changement de phase proche de la spinodale, la densité au centre de la bulle est proche de celle du fluide environnant, ce qui suggère qu'une petite perturbation suffit effectivement à déclencher le processus, tandis que la densité à travers l'interface présente des oscillations, voire des discontinuités et varie sur une distance bien plus faible. Il faut se méfier de l'image de la bulle sphérique qui grossit. En réalité, la "bulle" est un agglomérat de petites cavités et de vides interstitiels formant une sorte de réseau [111, 138], résultat expérimental retrouvé numériquement [135]. Plus le système se rapproche de la spinodale, plus le changement de phase devient global : toute une région du fluide bascule, comme une feuille qui se déchire, en quelques picosecondes à quelques centaines de picosecondes [100].

La décomposition spinodale ne représente que les premiers instants du changement de phase, à la plus petite échelle tant temporelle que spatiale. Une transition vers une nucléation homogène prend ensuite le relais. Cette transition est elle aussi méconnue. Plusieurs théories essayent de relier harmonieusement les débuts de la nucléation avec la bulle [139, 140], sans succès pour l'instant, même si la théorie de Waals-Cahn-Hilliard semble aussi physiquement prometteuse que numériquement instable.

2.3.2 Dynamique de bulles

Une fois le changement de phase explosif effectué, l'embryon de bulle croît rapidement. Plusieurs techniques expérimentales permettent de les détecter. Kotaidis and Plech [3] utilisent la diffraction de rayons X aux petits angles pour mesurer avec une précision de l'ordre de quelques nanomètres le diamètre de la couche de vapeur autour de nanoparticules. La figure 2.5 présente deux autres exemples de méthodes, qui utilisent des longueurs d'onde dans le visible et sont donc limitées au niveau de la détection à des bulles de plus de 0.8-1 μm. Le (a) est un exemple d'imagerie par shadowgraph (en anglais, "shadowgraphic imaging") résolue en temps d'une unique nanoparticule [1]. Un laser pompe excite les nanoparticules et déclenche la dynamique de bulle, et un laser sonde vient exciter de la rhodamine, molécule fluorescente qui émet un large spectre centré autour de 590 nm, de 6 ns de durée. Sur le capteur, une

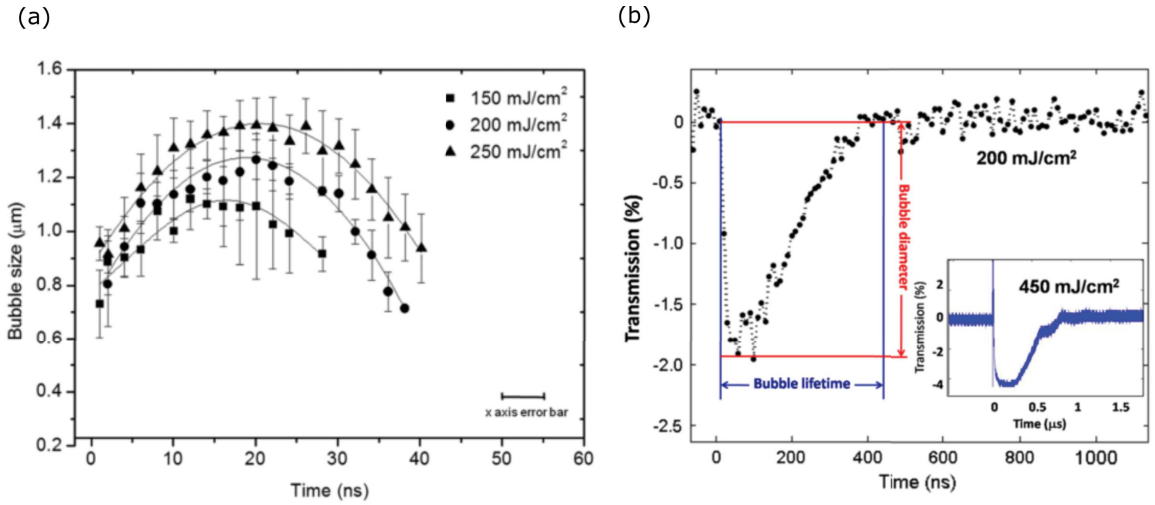


Figure 2.5 Mesures de dynamique de bulle. (a) Mesures expérimentales de la dynamique de bulles générées par un laser femtoseconde (45 fs), à 800 nm, autour de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre pour trois fluences différentes. Reproduction avec autorisation de la figure 3b de Boutopoulos et al. [1]. (b) Mesure de transmission après l'irradiation des mêmes nanoparticules par une impulsion laser de durée de 1 ps, à 800 nm. Reproduction avec autorisation de la figure 2 de Lachaine et al. [2]. La courbe de transmission à 450 mJ/cm^2 en médaillon permet de voir le rebond des bulles (entre 0.5 μs et 1 μs).

bulle apparaît alors comme une tache sombre sur un arrière-plan clair, dont on peut mesure le diamètre. En jouant sur le délai pompe-sonde, la dynamique complète peut être mesurée, autour d'une même particule, les images étant prises suffisamment rapprochées pour que le mouvement Brownien d'une particule n'ait pas le temps de la faire quitter le plan focal. La figure 2.5 (b) montre le signal de transmission d'une solution de nanoparticule irradiées par un laser pompe. Les bulles modifient la section efficace d'extinction des particules, ce qui est mesuré [2, 47]. La connaissance de la concentration de la solution permet de remonter au diamètre moyen de la bulle.

Les bulles ainsi générées sont de l'ordre du micromètre. Une modélisation moléculaire est bien trop coûteuse en temps et en ressources calculatoires pour pouvoir envisager de multiplier les calculs pour optimiser des nanomatériaux. Il est donc fréquent de remplacer les calculs des interactions intermoléculaires par des équations d'état qui relient les différentes variables thermodynamiques entre elles. Un large panel de telle équations existe. Des équations du gaz parfait, polytropique ou de van der Waals et leurs dérivées sont couramment utilisées [3, 141].

En négligeant les effets thermiques et visqueux, l'équation de Tait [45, 142–144] relie la pression à la masse volumique, pour des pressions allant jusqu'à 5000 atm, voire 250,000 atm [145]. Les tables de l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) [146] fournissent les valeurs de la pression, de l'énergie libre, de la conductivité, de l'indice de réfraction... pour toute une gamme de masses volumiques et de températures : de 0 à plus de 1200 kg/m^3 et de quelques kelvins à 1273 K, avec possibilité d'extrapolation jusqu'à 5000 K. Elles sont très utilisées [23, 102, 103, 105, 110, 112]. Pour des valeurs en dehors de ces intervalles, il est possible d'utiliser les tables SESAME [147], du Los Alamos National Laboratory, au Nouveau-Mexique [23, 87]. Les températures maximales sont alors bien au-delà du million de degré, les masses volumiques dépassent les dizaines de tonnes par mètre cube et les pressions montent jusqu'à des milliards de GPa. Des tables SESAME existent pour la grande majorité des éléments et de nombreux autres matériaux. L'or et l'eau en font partie. Il faut garder en tête que même la meilleure de ces tables ne donne qu'une approximation du comportement réel de l'eau : les équations d'état traduisent le comportement d'un système à l'équilibre thermodynamique. Pour une irradiation laser, les temps caractéristiques de l'irradiation comme des transferts de chaleurs sont de l'ordre de grandeur des temps de collisions entre molécules. Cela signifie qu'il n'y a pas du tout équilibre, et cela peut même remettre en question le principe même d'une pression ou d'une température, qui sont des grandeurs statistiques, moyennes, sur une certain volume et pendant un certain temps... Volkov [148] teste ainsi son modèle avec 4 équations d'état différentes et observe de fortes différences.

De façon semblable, il est pertinent de trouver un critère qui permette d'affirmer qu'il y a cavitation sans avoir explicitement à faire le calcul ou l'expérience. Le complexe changement de phase est ainsi souvent résumé à un passage d'un seuil, défini comme une température : certains prennent la température au point critique, $T_c = 647$ K [142], d'autres $0.9T_c$ [3, 40, 149–152], ce qui correspond à la zone de température dans laquelle la pression spinodale chute en dessous de 0, et approximativement à la température de la spinodale à pression constante [23, 37, 153]. Pour des températures plus élevées, la pression spinodale devient négative, entraînant la rupture du fluide sous tension mécanique. L'évolution de la bulle en tant que telle n'est alors pas calculée, seul le seuil de cavitation est retenu, ce qui n'a pas forcément de sens puisqu'à cause de la limite de la diffraction, on ne détecte que les bulles

au moins de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde utilisées. Dans le cas de bulles autour de nanoparticules transférant leur énergie à l'eau, ce seuil peut être franchi en un point du domaine de calcul [153], dans une couronne de 10 nm [154]. La bulle apparait sous la forme d'une couche de vapeur à l'interface nanoparticule-eau, couche dont l'épaisseur croît puis décroît. Elle peuvent ne faire bien souvent que quelques centaines de nanomètres de diamètre [154], voire moins [3, 40, 148] et ne subsister que quelques centaines de picosecondes. Pour des bulles générées directement par laser, autour de nanoparticules ou non, et résultant de la relaxation du plasma, ce seuil est plus difficile à définir.

Une approche multi-échelle peut ensuite être mise en place. Les échelles de temps et d'espace intervenant dans la formation de bulles varient de plusieurs ordres de grandeur. Pour des impulsions ultrabrèves, par exemple, le dépôt de l'énergie se fait dans un laps de temps (quelques picosecondes) plus court ou du même ordre que les temps de collision entre molécules : l'évolution thermodynamique du milieu n'a que peu ou pas d'influence sur la formation de plasma. Vogel [42] a ainsi calculé l'énergie absorbée par les électrons dans son domaine de calcul, en supposant que cette énergie est transmise instantanément au milieu grâce à une relation de la forme $E = \rho C_p \Delta T$. Il part ensuite de cette distribution initiale de température, en déduit une distribution de pression et calcule la propagation de la pression dans son domaine. Une troisième phase de la simulation commence quand le fluide atteint la spinodale : le volume où la pression est sous la spinodale va servir de volume initial pour un calcul de bulle. Byun and Kwak [155] suivent une approche similaire avec un formalisme légèrement différent. Le calcul de la dynamique de bulle se fait alors par le biais d'équations simplifiées basées sur les équations de Navier-Stokes.

La littérature est abondante à propos des bulles de cavitation : phénomène parfois nuisible (capable d'endommager rapidement les hélices d'un bateau), parfois bénéfique (les ondes de choc peuvent nettoyer des surfaces, une bulle qui s'effondre émet de la lumière et permet de faire de l'imagerie [156]), elles suscitent l'intérêt depuis plus d'un siècle. Dès 1917, Lord Rayleigh propose une équation pour une bulle sphérique, dérivée des équations de Navier-Stokes pour un fluide non visqueux, sans effets thermiques et incompressible. Au lieu de suivre le fluide en tout point du domaine de calcul, l'équation de Rayleigh établit le comportement

de l'interface de la bulle. Un demi-siècle plus tard, Plesset [157, 158] ajoute les effets de la tension de surface et d'un frottement visqueux à l'interface avant que Gilmore [45] ne prenne en outre la compressibilité du liquide à proximité de la bulle (2.1) :

$$(1-\frac{\dot{R}}{C})R\ddot{R}+\frac{3}{2}(1-\frac{3\dot{R}}{C})\dot{R}^2=(1+\frac{\dot{R}}{C})H+\frac{R}{C}(1-\frac{\dot{R}}{C})\dot{H} \tag{2.1}$$

Il faut simplement rajouter une équation d'état pour relier l'enthalpie H et la vitesse du son C dans l'eau au rayon de la bulle R.

De nombreux articles reprennent ce modèle dans le cadre qui nous intéresse [42, 159]. Cette formulation inclut une équation d'état pour l'enthalpie, qui considère là encore que les effets thermiques sont négligeables et donc que la pression et la masse volumique de l'eau sont reliées par l'équation de Tait. L'expression en fonction de l'enthalpie permet de reproduire plus précisément les données expérimentales que lors d'une utilisation de la pression simple. Ce modèle permet en outre de déterminer la propagation de la pression loin de la bulle via l'hypothèse de Kirkwood-Bethe [45], qui consiste à supposer que la quantité $r(h+\frac{u^2}{2})$ se propagent à la vitesse $c+u$, où h est l'enthalpie du fluide, u la vitesse de l'interface de la bulle et c la vitesse du son [160]. C'est cette équation qui sera conservée dans la suite du mémoire.

Keller and Miksis [161] se focalisent eux sur l'étude des oscillations des bulles et donnent un modèle plus proche du modèle de Gilmore que de l'équation de Rayleigh-Plesset [76, 155], particulièrement adapté pour les oscillations de grande amplitude, qu'ils différencient des bulles de cavitation. La forme finale ressemble beaucoup, mais les hypothèses de départs sont différentes, puisqu'ils partent de l'équation d'onde et de l'équation de Bernoulli et non plus de l'hypothèse de Kirkwood-Bethe [160].

Ces modèles sont tous des conséquences des équations de Navier-Stokes. Brennen [106] dérive l'équation de Rayleigh-Plesset dans son livre en détaillant soigneusement toutes les hypothèses au fur-et-à-mesure. Leighton [162] en fait lui une démonstration en écrivant les équations en fonction du volume et non plus de la distance à l'origine de l'interface. Prosperetti and Lezzi [160] et Lezzi and Prosperetti [163], suivis bien plus tard par Brujan [164] établissent des familles d'équations pour la dynamique de bulle précises à l'ordre 1 et 2 en

nombre de Mach $\dot{R}/C$. et montrent que toutes les équations citées précédemment et bien d'autres encore, peuvent être retrouvées avec un choix de paramètres adéquats. Prosperetti et Lezzi concluent leur analyse en montrant qu'à moins d'avoir des vitesses de l'interface de la bulle proches de la vitesse du son ou des pressions extrêmes, il n'y a généralement pas de gain à considérer des équations précises au delà de l'ordre 1. La comparaison de différents modèles entre eux leur donne raison, sur des cas particuliers de croissance de bulle [165] ou d'effondrement [164], dans un fluide ou autour de nanoparticules [142, 166], en incluant des effets thermiques [155], voire un transfert de masse et l'action des gaz non condensables (générés notamment par le plasma) [46, 167, 168] ou une asymétrie en passant par des sommes de fonction de Bessel [106, 169].

La grande difficulté de ces modèles vient du choix des conditions initiales. La plupart du temps, elles servent de paramètres ajustables : la vitesse, le volume, la pression, le coefficient, γ quand la pression suit une loi en $PV^{\gamma} = cste$ sont autant de grandeurs qui sont choisies sans grande justification physique [3, 40, 166]. Pour s'en passer, il est nécessaire de résoudre les équations de Navier-Stokes au complet, pour un fluide ou plus [23, 40, 141, 148–150, 170–173]. Le système d'équations à résoudre peut rapidement devenir très lourd, et la convergence en devient délicate, sans parler de tout le problème du suivi de l'interface qui est un domaine de recherche à lui tout seul.

La solution développée dans la suite de ce mémoire s'attachera par conséquent à déterminer les conditions initiales à partir de considérations physiques, provenant entre autres de simulations 3D de la déposition d'énergie dans le système particule-eau.

En résumé, cette revue a présenté les mécanismes fondamentaux et les méthodes de modélisation de l'interaction entre une nanoparticule et une impulsion ultrabrève, de la mise en oscillation du nuage électronique dans la particule à la formation d'une bulle de vapeur, en passant par l'ionisation du milieu et la formation de plasma.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : MULTISCALE MODELING OF PLASMONIC ENHANCED ENERGY TRANSFER AND CAVITATION AROUND LASER-EXCITED NANOPARTICLES

Ce chapitre est la retranscription de l'article soumis pour publication dans *Nature Nanotechnology*. Il décrit la solution proposée dans ce mémoire ainsi que les résultats obtenus. Le Supplementary Information de l'article est joint en annexe B. Les contributions respectives des auteurs sont détaillées section 3.8, page 39.

3.1 Authors

Adrien Dagallier[a], Etienne Boulais[a,b], Christos Boutopoulos[a,c] , Rémi Lachaine[a] and Michel Meunier[a]

[a] Laser Processing and Plasmonics Laboratory, Department of Engineering Physics, Polytechnique Montréal, Montreal, Quebec, H3C 3A7, Canada

[b] Laboratory of Biosensors and Nanomachines, Department of Chemistry, Université de Montréal, Montreal, Quebec, H3T 1J4, Canada

[c] SUPA, School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, North Haugh, St. Andrews, KY16 9SS, UK

3.2 Abstract

Nanoscale bubbles generated around laser-excited metallic nanoparticles are promising candidates for targeted drug and gene delivery in living cells. The development of new nanomaterials for efficient nanobubble-based therapy is however limited by the lack of reliable computational approaches for the prediction of their size and dynamics, due to the wide range of time and space scales involved. In this work, we present a multiscale modeling framework that segregates the various channels of plasmon de-excitation and energy transfer to describe the generation and dynamics of plasmonic nanobubbles. Detailed comparison with

time-resolved shadowgraph imaging and spectroscopy data demonstrates that bubble size, dynamics, and formation threshold can be quantitatively predicted for various types of nanostructures and irradiation parameters, with an error on the bubble diameter below 10%. Our model in addition provides crucial physical insights on non-linear interactions in the near-field that should guide the experimental design of nanoplasmonic materials for nanobubble-based applications in nanomedicine.

Keywords : Bubbles, femtosecond, ultrafast laser, plasma, multiscale modeling, nanobubbles

3.3 Introduction

Interaction of light with nanoscale metallic materials may excite collective modes of oscillation of their quasi-free electrons, called surface plasmons, which have been at the origin of spectacular development in the area of nano-optics [174]. This resonant phenomenon enables fast and highly localized energy transfer that allows manipulating matter with unprecedented precision at the nanoscale [7]. Following irradiation with ultrashort laser pulses, rapid heating of the nanoparticle (NP) combined to non-linear photoionization of a nanoplasma [23, 36] in the near-field potentially triggers the emission of strong shockwaves and the formation of nanoscale bubbles, whose size and dynamics are finely controlled by the appropriate choice of NP geometry and irradiation parameters [19, 23, 30].

These nanobubbles are unique, controllable vessels of thermal and mechanical energy that can daintily interact with materials at the nanoscale. Particularly, they constitute efficient vectors for precisely inducing transient and permanent damage to live cells, stimulating the development of novel approaches to nanoscale surgery [25, 27], cancer therapy [26, 175, 176] and cell transfection [28, 177]. Appropriate conjugation of NP surface with functional groups in addition allows selective binding to specific proteins and peptides with high affinity, enabling targeted therapy and drug delivery [35, 175, 178].

This objective however remains particularly challenging due to the wide range of time (10 fs–100 ns) and space (1 nm–10 μm) scales of the various energy transfer mechanisms involved in the laser-induced cavitation process. Although many theoretical and computatio-

nal methods have been developed to describe such molecular processes, these are either too computationally intensive or too limited in scope to enable efficient prototyping for nanomedicine. While full atomistic molecular dynamics methods are the current state-of-the-art for accurate simulation of nanoscale processes, size and speed limitations are prohibitive for these $\simeq$100 ns, $\simeq$10 μm^3, aperiodic systems. Alternative schemes coupling molecular and continuum dynamics, or using full continuum hydrodynamic models, have been demonstrated to successfully predict the temporal evolution of laser-induced nanobubbles [23, 39, 179], but are still too computationally demanding for prototyping. Therefore, the only computational approach currently available consists in extremely simplified models that typically avoid calculating directly the bubble dynamics via a plasma-related criterion to estimate the cavitation threshold, which strongly restricts their applicability and accuracy [30]. Finally, many groups have developed modeling frameworks based on Rayleigh-Plesset like-equations that do not model the laser-nanomaterial interaction and whose initial conditions are determined self-consistently from the experimentally obtained maximum bubble diameter [3, 40, 41], and thus cannot be used as predictive tools.

In this work, we present a new multiscale computational framework that allows for fast, reliable and quantitative prediction of complete bubble dynamics around NPs from first principles. Starting from the laser irradiation parameters and plasmonic NP composition and geometry, we demonstrate that our model accurately predicts cavitation onset and temporal evolution for a wide range of incident laser fluences (0–400 mJ/cm^2), wavelengths (400 nm and 800 nm), pulse widths (45 fs–5 ps), nanoparticle sizes (9–210 nm) and shapes (spherical gold nanoparticles AuNPs and gold nanoshells with silica cores AuNSs). Our multiscale approach segregates the 3D, nanoscale and ultrafast (10 fs–10 ps) energy deposition process from the 0D, microscale and relatively slow cavitation onset and bubble dynamics to enable fast and efficient calculation that, for the first time, makes prototyping plasmonic nanomaterials accessible for nanoscale cavitation and related nanomedecine (figure 3.1).

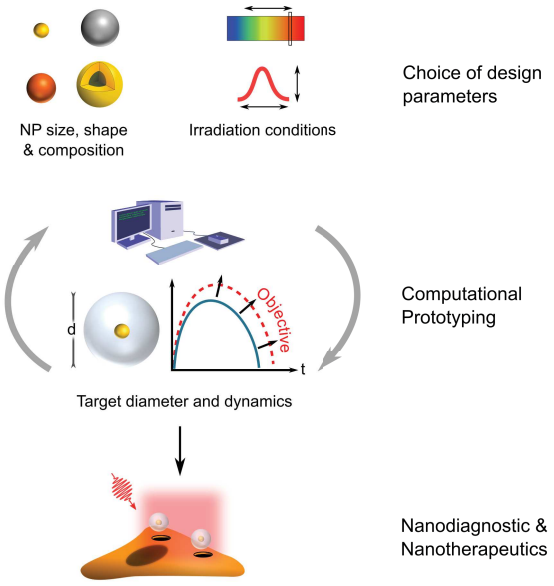


Figure 3.1 Design of NPs and irradiation protocols for nanomedecine applications. Numerical optimization of the NP size, shape and composition and of the laser parameters to achieve a given target bubble diameter and temporal evolution makes biological applications possible

3.4 Results and Discussion

As illustrated in figure 3.2a, plasmons excited in water-immersed metallic nanoparticles are short-lived and decay in 10–100 fs into hot carriers [12, 48] that are ultimately dissipated as heat in the particle and its surrounding through conduction at the metal-water interface [180]. Plasmon excitation additionally concentrate the electromagnetic field in a small volume near the particle [6, 7] which, when immersed in water, can lead to the non-linear excitation of a nanoscale plasma in $\simeq$100 fs–5 ps [36], akin to laser photoionization of pure water [42]. The energy stored in the plasma is transferred to the water molecules in a few picoseconds, leading to stress and thermal confinement [43, 181]. The resulting extreme temperature and pressure induce cavitation in $\simeq$1 ns, leading to the formation, growth and collapse of a bubble that can extend up to a diameter of 0.1–10 μm, with lifetimes of $\simeq$100 ps–100 ns [1, 24, 41]. Our modeling framework is therefore divided into three distinct Sub-Models (I. Energy deposition, II. Cavitation, and III. Bubble dynamics) that describe separately the various plasmon decay and energy transfer channels that occur in distinct time scales (figure 3.2b).

The Energy Deposition sub-model (Sub-Model I) covers the first $\simeq$10 ps and describes the

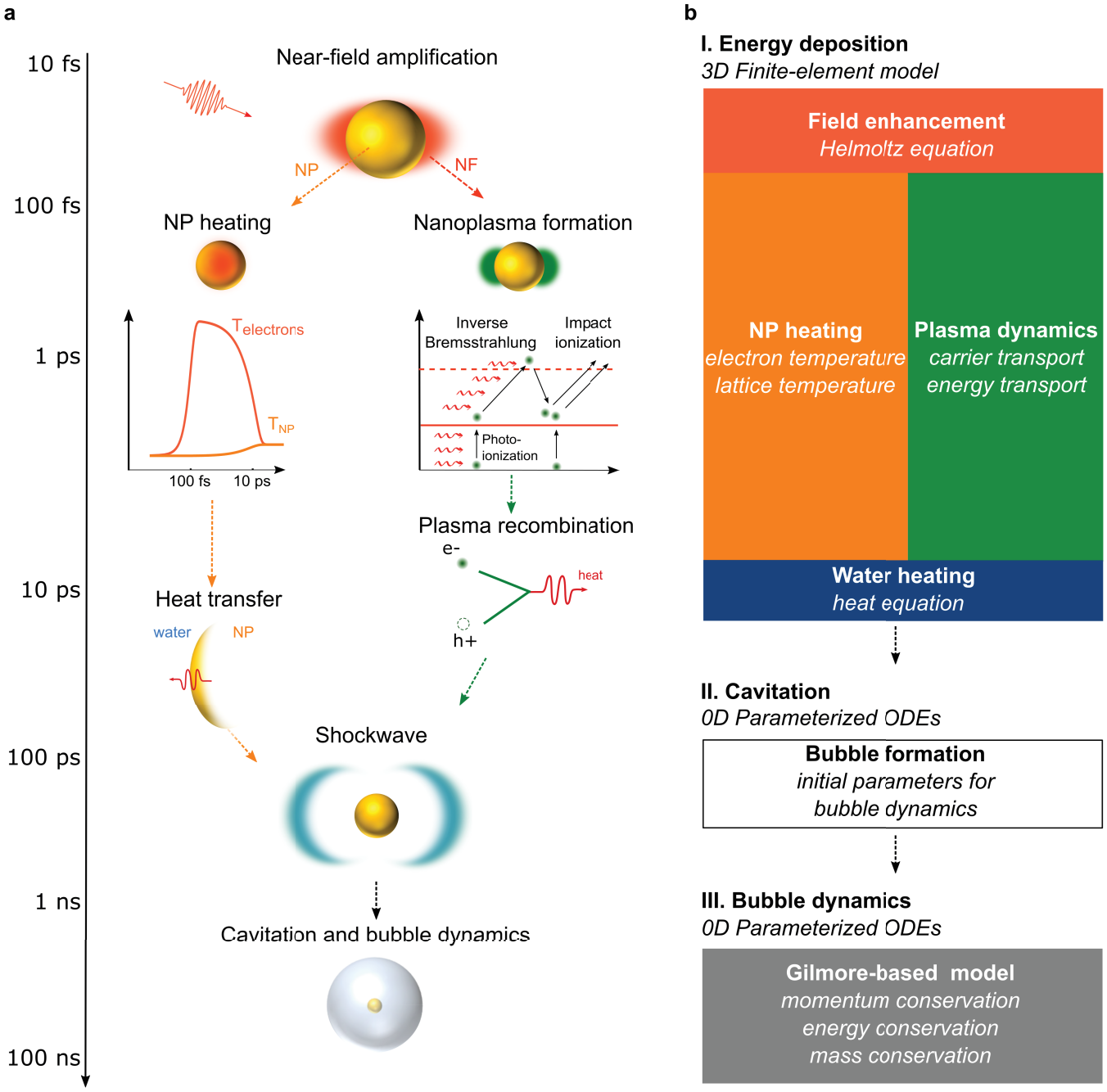


Figure 3.2 Physical mechanisms and associated modeling framework of bubble formation around plasmonic nanoparticles.(a) Illustration of the different energy transfer mechanisms that lead from the plasmon excitation to the generation of a nanoscale bubble. Their approximate timescales are indicated on the left axis. (b), Multiscale modeling framework used to describe these mechanism. The individual blocks represent the three sub-models described in the text.

interaction of the electromagnetic field with the nanoparticle, as well as the early thermodynamic evolution of the metal and surrounding water. Here, we are interested by laser pulses that are shorter than the characteristic molecular collision time ($\simeq$10 ps) [23, 181]. The energy deposition process can therefore be completely isolated from the description of the subsequent cavitation and bubble dynamics. In this sub-model, the plasmon-enhanced electromagnetic field distribution, the NP electron and lattice temperatures, the plasma density and kinetic energy density and total deposited energy are computed in 3D using a finite-element based method previously developed and validated by our group [23, 39, 47] (Methods, A I).

The Cavitation sub-model (Sub-Model II) describes the onset of the vapor bubble and the initial shockwave emission that occur in 10-100 ps [23, 42]. The initial volume, density, energy, and water-vapor interface velocity after the shockwave emission are determined using the initial water thermodynamic evolution calculated in Sub-Model I. We assume that the bubble cavitation occurs when the water molecules reach the spinodal temperature ($0.9T_c$) [151, 152], a thermodynamic state from which we evaluate that subsequent relaxation will drive the water molecules toward explosive phase change and spinodal decomposition [42, 43]. Energy transfer to the water molecule occur on different time scales, and in physically distinct regions around the particle, depending on whether it originates from the near-field plasma or from heat conduction at the NP-water interface. Since heat conduction and convection are much slower than plasma relaxation, our model deals with these two channels separately. The initial volume of the bubble V_c is therefore defined as the volume of water heated above $0.9T_c$ by the plasma relaxation, combined to the volume of water-shell of thickness hT that participates to the heat transfer at the water-metal interface. Similarly, the initial bubble energy, water density and bubble-wall velocity after the shockwave emission are each evaluated by considering separately these two energy transfer channels. A detailed description can be found in the Methods and in the Supplementary Materials (Annexe A II).

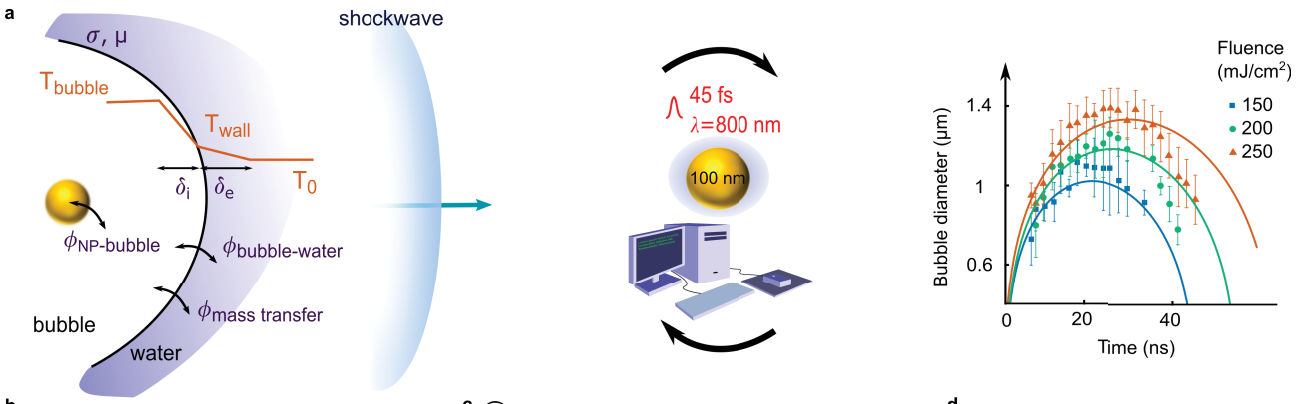
Finally, the Bubble Dynamics sub-model (Sub-Model III) simulate the temporal evolution of the bubble radius, wall velocity and energy using a cavitation model based on the Gilmore equation [45], a weakly compressible generalization of the Rayleigh-Plesset model known for its accuracy even at large bubble wall velocities [160]. Our bubble dynamic model comple-

ments Gilmore's with a temperature and density dependent enthalpy and additional mass and heat transfer equations at the bubble wall, based on the work of Kreider et al. [46] (Methods, A III). The bubble lifetime typically spans 0.1–100 ns, although longer lifetimes may occur for very large bubbles.

Many of the parameters for the bubble cavitation and dynamics sub-models are not precisely known at the temperatures and pressures relevant to plasmon-enhanced nanocavitation, but are nevertheless necessary for quantitative predictions of the bubble behavior. These unknown parameters are summarized in figure 3.3b and c. From the cavitation sub-model, these include the thickness h_T of the conduction water-shell and two parameters that define the functional form of the energy lost to the initial shockwave (q_0 and Δq). Parameters from the bubble dynamics sub-model include the thermal conductivity g at the particle-vapor interface, the heat ($\alpha_{\delta e}, \alpha_{\delta i}$) and mass ($\alpha_{mass}$) transfer at the bubble wall, as well as the viscous and surface tension (α_{visc} and $\alpha_{tension}$).

The precise evaluation of these nine mechanical and thermodynamical parameters from first-principle is extremely challenging. Instead, we chose to optimize their values by training the cavitation and bubble dynamics model on an experimental dataset of plasmon-induced bubble dynamics previously published by our group [1]. These data include the transient diameters of bubbles generated around single 100 nm AuNPs irradiated with a single 800 nm, 45 fs, linearly polarized laser pulse at three different peak fluences (150, 200, 250 mJ/cm^2), characterized with the shadowgraphic imaging technique (figure 3.3a). Using a global optimization scheme (Methods), the parameters were optimized to reduce the deviation between the simulated and the experimental bubble dynamics, yielding a final deviation on the time-dependent diameter of $\simeq$10%, a very good performance considering the average experimental uncertainty of $\simeq$20% (figure 3.3a). As show in figure 3.3b, parameters from the top-scoring solution are very similar to some of the values reported in the literature for similar systems, which brings additional confidence (A IV).

As a first test of the capability of our modeling framework, we sought to predict the maximum diameters of bubble produced at laser fluences that slightly differ from the one on which it was trained. These previously published experimental data were obtained with the



b

Parameter	Value	Literature	Ref
h_T (nm)	0.73	0.5 - 2	40
g (x10^6 W/K/m^2)	101	50 - 150	41
$\alpha_{tension}$	1.96	2	45,158
α_{visc}	3.94	4	45,158
α_{mass}	1.05	0.4	168
$\alpha_{\delta e}$	0.54	0.5	168
$\alpha_{\delta i}$	2.61	1.3	168

q_0 (J/m^3)	2.9 10^9
Δq (J/m^3)	5.1 10^8 - 1.7 10^{10}

Figure 3.3 Parameterization of the modeling framework using a machine-learning strategy. (a) From left to right : the cavitation and bubble dynamics model contains a series of unknown parameters that must be determined to yield accurate prediction of bubble dynamics The values of the parameters are numerically optimized via comparison of the bubble dynamics predictions for 45 fs, 800 nm irradiation of 100 nm AuNPs with experimental data from Boutopoulos et al. [1]. Peak fluence is used. (b), Optimized parameters values obtained from the top-scoring solution. Values reported in the literature are indicated when available. (c), Portion of the energy that dissipates in the shockwave as a function of the bubble energy density. Highlighted is the range of energy densities corresponding to the points shown in (d). (d), Prediction of the bubble size after 20 ns for the same laser wavelength and pulse width, and comparison with experimental data from Boutopoulos et al. [1]. x axis is peak fluence.

shadowgraphic imaging technique, and are shown on figure 3.3d [1]. Results shows that our modeling framework could predict these bubble diameters with an average error of $\simeq$10%, compared to an experimental uncertainty of 20-30%. This important result indicates that our model can accurately predict bubble behavior for laser irradiation conditions that are different from the one for which it had been initially trained, and is an early demonstration that it can be used as a predictive tool.

To further assess the performance of our multiscale modeling framework at predicting nanocavitation, we tested its prediction against experimental bubble dynamics that were obtained for three systems, two of which are representative of current *in-vivo* and *in-vitro* research for cell nanosurgery and tumor treatment.

First, we employed our modeling framework to predict nanocavitation around 9 nm AuNP irradiated with 400 nm, 100 fs laser pulses for laser peak fluences up to 150 mJ/cm^2. In addition to being much smaller than the training dataset AuNPs (100 nm), the irradiation wavelength is much closer to the plasmon resonance condition, resulting in much stronger resistive losses within the NPs. We compared our simulated bubble dynamics and maximum diameters with experimental data previously published by Kotaidis and Plech [3], reported in figure 3.4a,b together with our predictions. These are in very good agreement with all experimental data, with an average deviation of less than 10%, below the experimental error, despite the fact that bubbles generated by this system are 30 times smaller than the one for which the model was initially trained. The mechanism by which the bubble is formed is also completely different, being mostly plasma-mediated for the training set (30-98% of the energy deposited in the plasma), and completely NP-mediated for this system (>80% of the energy is deposited in the particle by resistive losses, even more at low fluences).

Then, we sought to predict the cavitation fluence threshold for an extended library of AuNPs with diameters between 80 and 210 nm, irradiated with 800 nm laser pulses of time width ranging from 70 fs to 5 ps. We characterized the experimental cavitation thresholds for all these particles with the time-resolved shadowgraphic imaging (Methods). Experimental results are reported in figure3.4c and A V, each point representing the highest fluence at which no bubble could be detected, corresponding to bubbles with diameters of $\simeq$0.8–1 μm.

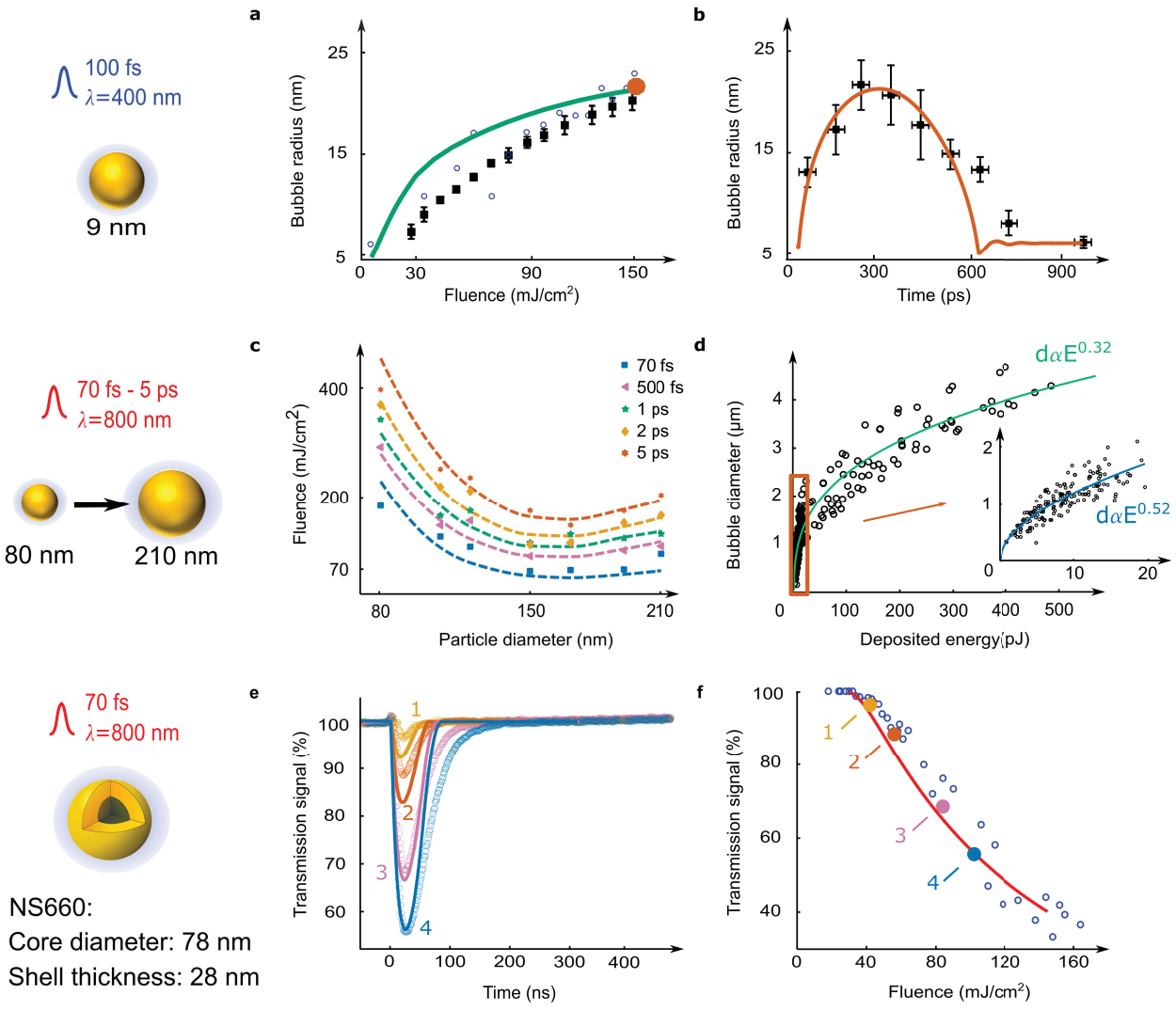


Figure 3.4 Predictions of our modeling framework for various NP shape, size and irradiation parameters.(a) Prediction of the maximum radius and (b) dynamics for a 9 nm AuNP irradiated with 100 fs, 400 nm laser pulses. Dynamics is shown at a peak fluence of 150 mJ/cm^2 . The experimental values are taken from Kotaidis and Plech [3]. The black squares and blue circles show values obtained with the SAXS and the liquid scattering methods, respectively. (c) Time-resolved shadowgraphic imaging characterization of the cavitation threshold around NPs of various sizes irradiated with 800 nm laser pulses of various pulse widths. Dotted lines show the predicted fluence required to generate bubbles with a diameter of 1.04 μm that best fits the data. (d) Maximum bubble diameters obtained for numerous pulse widths, particle diameters and fluences. A $d\,\alpha\,E^{1/3}$ law accurately describes the behavior for large bubbles. The inset focuses on smaller bubbles, for which a different $d\,\alpha\,E^{1/2}$ law is deduced. (e) Probe scattering signal acquired (circle) and simulated (lines) for cavitation around a NS660 AuNS irradiated with 70 fs, 800 nm laser pulses at various fluences (42,56,84 and 102 mJ/cm^2). (f) Experimental (circle) and simulated (line) evolution of the minimum level of the probe scattering signal as a function of the incident average laser fluence.

The simulations results are shown in the same panel, the thick, dotted lines indicating the laser fluence required to generate bubbles with a maximum diameter of 1.04 μm for each AuNP and laser pulse width. This diameter was determined by minimizing the deviation with the experimental results, and is in very good agreement with the expected limit of detection of our shadowgraphic system. Interestingly, the simulated bubble diameters seem to generally follow a power-law relative to the calculated deposited energy (E_{dep}) (figure 3.4d). For bubbles larger than $\simeq$1.5 μm ($E_{dep} > 20$ pJ), the bubble diameters follows the general rule $d \alpha E_{dep}^{0.32}$, which was expected from a simple energy conservation argument. However, for smaller bubble ($E_{dep} < 20$ pJ), the energy coefficient is increased to $d \alpha E_{dep}^{0.52}$, as observed experimentally by Siems et al. [41], indicating the increased influence of surface for very small bubbles. Using our model, we could further identify that this peculiar hydrodynamic effect was a direct consequence of the increased contributions of surface tension and water viscosity on small bubble dynamics (A VI).

Finally, we sought to predict cavitation induced from other geometries of plasmonic nanostructures beside homogeneous spheres. To do this, we chose to investigate cavitation around AuNS with core diameter and shell thickness of 78 nm and 28 nm, respectively, when irradiated at 800 nm with a 70 fs laser pulse. Previous identification of this AuNS as being optimal for cavitation under this particular irradiation parameters motivates our choice [30]. Using the scattering imaging technique (Methods), we measured the bubble dynamics around these AuNS at several average fluences between 10 mJ/cm^2 and 170 mJ/cm^2. The time-resolved extinctions of the probe signals are reported in figure 3.4e. We then used our modeling framework to calculate the predicted bubble dynamics and used the Mie theory to calculate the associated scattering probe extinction signal. Simulation results are in very close agreement with the experimental data (figure 3.4e), and reproduce well the asymmetry of the growth and collapse phases observed at lower fluences (A VII). The early disappearance of the smaller bubbles located far from the focal plane have been identified as the source of this asymmetry. At larger fluence, our model does not capture the observed larger asymmetry, probably because it originates from bubble rebounds that are not accurately described by our framework, since this behavior was completely absent from the training dataset. Despite this, the maximum signal extinction as a function of fluence could be predicted with a relatively

high accuracy (figure 3.4f).

The very good agreement between the predicted and observed bubbles for these three systems suggest that the developed modeling framework can be reliably used to quantitatively predict the cavitation dynamics and threshold around plasmonic nanoparticles with various shapes, materials and irradiation conditions, providing a valuable tool for designing nanomaterials for bubble-based *in-vivo* and *in-vitro* treatments. In addition to being particularly accurate, full bubble dynamics calculations can be made rather rapidly, a typical calculation taking between 6h and 15h on a standard personal desktop computer. The presented multiscale modeling framework is thus particularly well adapted for protoyping.

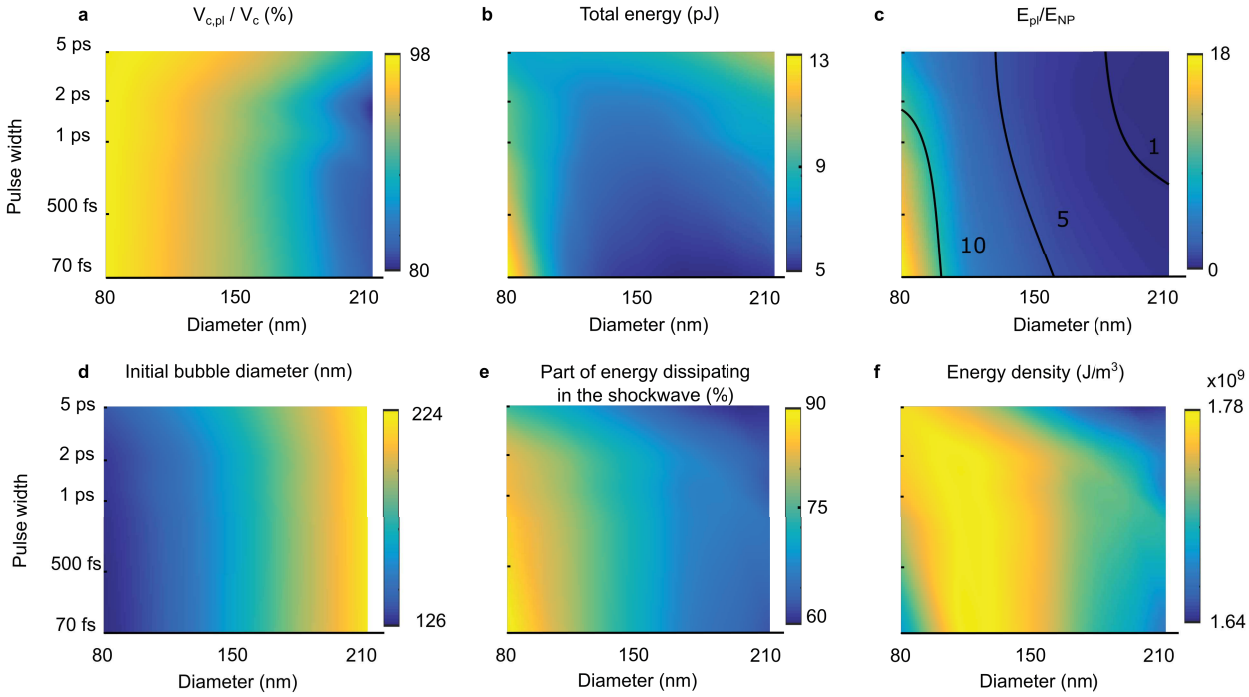


Figure 3.5 Plasma calculations from the 3D model step in figure 3.4c at the cavitation threshold. (a) Contribution of the plasma-heated volume $V_{c,pl}$ to total the initial bubble volume V_c. (b) Total energy deposited in the plasma and in the NP. (c) Ratio of the energy absorbed in the plasma and in the NP. (d) Initial bubble diameter corresponding to V_c. (e) Portion of the deposited energy that is dissipated in the shockwave. (f) Energy density in the initial bubble of volume V_c.

Another important aspect of our model is that it uniquely enables characterizing critical physical parameters of the laser-particle interaction that would be difficult to observe otherwise.

For instance, using the simulation data presented in figure 3.4c, we investigated the cavitation volume, energy deposition, as well as the plasma density and temperature for AuNPs of diameters of 80–210 nm irradiated with 800 nm laser pulses with pulse width of 70 fs–5 ps at a fluence corresponding to their observed cavitation threshold (diameter of $\simeq$1 μm). Interestingly, the initial bubble volume is almost uniquely due to the plasma relaxation for all diameters and pulse width tested, the contribution from heat conduction at the NP interface being marginal in all cases (figure 3.5a). This indicates that a plasma-mediated mechanism generally dominates cavitation for AuNPs irradiated with femtosecond and picosecond pulses at 800 nm, irrespective of their size. However, the energy that needs to be deposited to initiate cavitation is highly dependent on the size and pulse width, higher energy being required for small particles at short pulses, and for large particles at longer pulses (figure 3.5b). This behavior results from the combination of two competing phenomena. First, the preferential plasmon energy decay channel is shown to switch from plasma relaxation to conduction at the NP interface as the pulse width and NP diameters are increased (figure 3.5c). Cavitation is thus favored for smaller NPs and shorter pulses. Second, the initial cavitation bubble is shown to be much smaller for small NPs (figure 3.5d). The contribution of the bubble surface tension on the bubble growth is thus much more important for smaller NPs, which reduce their cavitation efficiency. The energy lost by the bubble to the initial shockwave is also much more important for smaller NPs, probably due to increased stress confinement (figure 3.5e). These phenomena thus explain the peculiar behavior observed in figure 3.5b. Importantly, cavitation is shown to occur when a deposited energy density of $\simeq 1.7 \times 10^9$ J/m^3 is reached inside the initial bubble, irrespective of the NP diameter and pulse width (figure 3.5f), which corresponds to the energy density necessary to isochorically heat water of $\simeq$400 K, close to the spinodal. Reaching a critical electronic plasma density of 10^{21} cm^{-3}, a criterion usually used to predict laser-induced cavitation, seems however inadequate for plasmon-enhanced cavitation (A VIII), which makes our modeling framework essential for the reliable prototyping of nanomaterials specifically designed for nanoubble-based applications.

3.5 Conclusion

In summary, we have presented a multiscale modeling framework that can predict, for the first time, the dynamics and formation threshold of bubbles generated around plasmonic nanostructures in water from first principle. This framework couples a 3D finite-element based model of energy deposition, including non-linear photoexcitation of a plasma in the near-field, with a cavitation and a bubble dynamic model, and allows for the rapid calculation required for the development of a tool that can be used for efficient prototyping. Our results have shown that the framework is generalizable to a large class of nanostructure size, shapes and irradiation regimes, offering unprecedented capability for the computational design of non-linear plasmonic nanomaterials for nanocavitation. Further testing could be carried on, by investigating other metals besides gold and various polarizations. In the future, this framework could be used to screen large libraries of plasmonic nanostructure shapes, sizes and materials for the design of plasmonic nanodevices with enhanced properties [6, 35]. Following recent advances in bottom-up assemblies of complex plasmonic structures [32, 182, 183], we also envision using this methodology for the computational design of complex materials specifically tailored to enhance cavitation and other non-linear plasmon-enhanced interactions, and optimize experimental settings for in-vivo studies [26, 175, 184]. New customized materials and devices with programmable properties should boost the development of new plasmon-based therapeutics and biosensing approaches in the field of nanomedicine.

3.6 Methods

3.6.1 Sample preparation

AuNP solutions (AuNP size : 80-210 nm) were synthesized using a seeded growth approach, resulting to final atomic gold and citrate concentration of 300 μM and 2 mM, respectively. UV-visible-NIR absorption spectra were acquired for each solution with an Epoch microplate spectrophotometer and analyzed to precisely evaluate the AuNPs size based on Mie theory. The working AuNPs solutions were all diluted to a final concentration of 1.7×10^8 NP/mL using ddH_2O.

AuNS solution (silica core diameter of 78 nm with a shell thickness of 28 nm) were provided by nanoComposix inc, with citrate conjugation. Those particles were dispersed in water with a concentration of 2.7×10^9 NS/mL and their plasmonic resonance peak was located at 660 nm. This solution has been transferred into a 1x1 cm^2 quartz cuvette without any dilution for time-resolved probe scattering measurements.

3.6.2 Time-resolved shadowgraphic imaging

AuNP samples were prepared by adding 30 μL of solution in a glass bottom petri dish (MatTek), which was then sealed with a cover slip to form a $\simeq$0.05 cm^3 micro container. Laser excitation was carried on using a Ti :Sapphire laser (800 nm, tunable pulse width 70 fs to 5 ps, 10 Hz repetition rate, Spitfire, Spectra-Physics). Bubble detection was performed using a 6 ns broadband probe pulse resulting from the fluorescent emission of a laser (Nd :YAG, 532 nm, 6 ns, 10 Hz, Brilliant b, Quantel) excited rhodamine dye and co-aligned with the pump beam. Individual nanobubbles can be continuously tracked in time and space since the data acquisition rate (10 Hz) is faster than the AuNP Brownian motion ($\simeq$1 s to exit the field of view). Readers are referred to our previous work for more details [1, 30]. The experimental cavitation threshold was determined as the minimum laser fluence resulting in repeatable bubble formation around a single AuNP at 5 ns pump-probe delay.

3.6.3 Time-resolved probe scattering

A pump laser beam (Ti :Sapphire, 800 nm, 70 fs, 10 Hz, Spitfire, Spectra-Physics) was co-aligned with a probe laser beam (He :Ne 633 nm, 2 mW, continuous-wave, Thorlabs). The probe is spatially filtered by a 10 μm pinhole after passing through the sample. The probe scattering signal intensity was measured with a 2 GHz high-speed photodetector (SV2-FC, free space, Thorlabs). Further details can be found in our previous work [30, 47].

3.6.4 Modeling framework

Energy Deposition Sub-Model. The electromagnetic field distribution (**E**,**H**) is calculated with the Helmholtz equation at every time-step. Ionization in the near-field was calculated using

the strong field formalism of Keldysh [83] that includes multiphoton and tunnel ionization, water being assumed to behave as a 6.5 eV gap amorphous semiconductor [42]. Impact ionization was described with a dense plasma theory formalism [87, 95]. The plasma density and energy time-dependent distribution was calculated with a semiclassical Boltzmann transport formalism. The presence of plasma in the near-field locally modifies the dielectric function using a Drude formalism. In the particle, a parabolic two-temperature model is used to calculate the electron and lattice temperature [23, 63]. The water temperature is calculated with the heat equation, including contribution from the plasma relaxation [23, 42] and heat conduction at the interface with the nanoparticle [180]. Water heating is assumed to be isochoric. The complete sub-model consists of 6 partial differential equations (PDE) solved in 3D. This PDEs system is solved with the finite elements software Comsol (Comsol, Inc., Burlington) in a domain of radius corresponding to the irradiation wavelength. Perfectly Matched Layers were used. Complete geometry tallies up to $\simeq$45,000 tetrahedral second order elements. A Generalized-α solver with Comsol's default settings was used for time-stepping. Readers are referred to A I for additional details.

Cavitation Sub-Model. The initial volume of the bubble is calculated the total volume of water V_c that is heated above $0.9T_c$ [151, 152]. A volume $V_{c,pl}$ is calculated as the volume of water reaching a temperature above 0.9 T_c at the end of the Energy Deposition Sub-Model. The density ($\rho_{c,pl}$) and temperature ($T_{c,pl}$) for this layer are calculated assuming an isochoric transition. The temperature of a water shell of thickness h_T is calculated using a 0D two-temperature model completed with an entropy rate equation written for the water shell. The set of ordinary differential equations (ODEs) is solved with the Matlab ode45 solver. The density ($\rho_{c,NP}$) and temperature ($T_{c,NP}$) of this layer are extracted from the computed entropy, assuming the volume is heated along the binodal. The corresponding volume $V_{c,NP}$ is added to $V_{c,pl}$ to yield V_c. The initial pressure is calculated as the weighted average of two pressures ($p_{c,pl}$ and $p_{c,NP}$) evaluated separately for $V_{c,pl}$ and $V_{c,NP}$ using the IAPWS and SESAME equation of state, and their respective density and temperature. The shockwave velocity and then the velocity of particles in the wake of the shockwave are calculated with the Rankine-Hugoniot relations, the latter velocity being approximated as the initial bubble wall velocity. A weighted average from the velocities calculated separately from $p_{c,pl}$ and $p_{c,NP}$

was used. Readers are referred to A II for additional details.

Bubble Dynamics Sub-Model. The Bubble Dynamics sub-model yields the temporal evolution of the bubble diameter, energy and particle temperature. A Gilmore-like model [45] that generalizes the Rayleigh-Plesset equation by including weak compressibility effects completed with an energy conservation equation and heat and mass fluxes at the bubble wall as well as heat transfer at the vapor-particle interface was adapted from a previous model from Kreider et al. [46]. These ODEs were solved with the Backward Differentiation Formula (BDF) solver implemented in the COMSOL software. The readers are referred to A III for additional details.

Parameters optimization. The NLopt implementation (http ://ab-initio.mit.edu/nlopt) of the COBYLA gradient-free optimizer was used to optimize our 9 parameters, based on the minimization of the sum of squared residual relative to the experimental data. This procedure was performed in parallel from 40 randomly selected distinct starting points in the search space. Every 50,000 iterations, the search-space was reduced, based on the optimal parameters of the top 100 solutions. The readers are referred to A V for additional details.

3.7 Acknowledgments

The authors would like to thank the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) and Le Fond Québecois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for financial support. C.B. acknowledges fundings from the EU under a Marie Curie Fellowship, FP7-PEOPLE- 2013- IOF, project reference 624888. Yves Drolet is acknowledged for technical support and David Rioux for synthesizing most of the nanoparticles used for this article.

3.8 Author contributions

A.D. developed the modeling framework and performed all simulations. E.B. developed the modeling framework (plasma dynamics). C.B. designed and performed the time-resolved shadowgraphic imaging. R.L. designed and performed the probe scattering experiments. A.D.,

E.B. and M.M. analyzed the results and wrote the manuscript. M.M. supervised the project. All authors revised, commented and approved the manuscript.

CHAPITRE 4 DISCUSSION GENERALE

Ce chapitre apporte quelques éléments supplémentaires pour faire le lien entre les différentes parties du modèle multi-échelle présenté au chapitre précédent, puis discute de possibles extensions du modèles pour des durées de pulses plus longues.

4.1 Choix des conditions initiales

L'idée principale qui sous-tend une modélisation multi-échelle est le découplage des phénomènes physiques. Si les résultats semblent corrects et retranscrivent fidèlement la dynamique de bulle lorsque ce modèle est testé sur des données expérimentales acquises pour des configurations particule-laser variées, il est permis de se demander si la physique est respectée tout au long des différentes étapes du calcul. Pour ce faire, sont présentées dans ce chapitre des simulations plus complètes de l'interaction grâce aux équations de Navier-Stokes. Le modèle de dépôt d'énergie décrit au Chapitre 3 est complété par des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. En guise d'exemple, on considère dans ce chapitre une irradiation pour une durée de pulse de 1 ps, car la convergence est plus aisée que pour les pulses plus courts, d'une particule de 80 nm de diamètre, car la distribution symétrique du champ autour des petites particules permet de résoudre en 2D axysimmétriques le système d'équation, et à 450 mJ/cm^2 car cette fluence est autour de la fluence de seuil mesurée expérimentalement (Chapitre 3). Cette section discutera de la vitesse initiale de la bulle puis de l'épaisseur de la couche limite h_T.

4.1.1 Ondes de choc

Le chapitre 3 mentionne brièvement les relations de Rankine-Hugoniot, qui servent à déterminer la vitesse initiale de la paroi de la bulle. A partir de la connaissance de la pression maximale de l'onde de choc, ces relations permettent de calculer sa vitesse, et de là la vitesse des molécules d'eau juste après l'onde de choc. Vogel et al. [144] et Byun and Kwak [155] utilisent cette vitesse pour la vitesse initiale de la paroi de la bulle.

Pour une irradiation avec une polarisation linéaire, la Figure 4.1 (a) montre la densité autour de la nanoparticule pour plusieurs temps successifs. L'onde de choc part des pôles de la particule et se propage au loin. Les profils de masse volumique sont très semblables à ceux obtenus par Gamaly et al. [86] dans du SiO_2. Le (b) montre la distance parcourue par l'onde de choc et par le lieu des points où $\rho = \rho_c = 322$ kg/m^3, ce qui peut être pris comme la paroi de la bulle. On constate que loin de la particule, la vitesse de l'onde décroît, de plus de 4-5 km/s initialement à la vitesse du son dans l'eau si l'on s'écarte suffisamment. Ces vitesses sont tracées au figure 4.1(c), et correspondent respectivement aux courbes SOC (Simulation : Onde de Choc) et SVB (Simulation : Vitesse de la Bulle). A partir des valeurs de la pression maximale fournies par le modèle numérique, la vitesse de l'onde est calculée par les relations de Rankine-Hugoniot (courbe RHOC, Rankine-Hugoniot : Onde de Choc) et la vitesse des particules derrière l'onde également (RHVB, Rankine-Hugoniot : Vitesse de la Bulle). Les résultats de la simulation et ceux de Rankine-Hugoniot sont très proches, ce qui justifie leur emploi. Une réelle quantification de l'énergie transportée dans l'onde de choc est toutefois délicate, tant l'amplitude du front de l'onde et sa largeur dépendent de l'équation d'état utilisée pour l'eau [148].

La même simulation permet également de constater que le chauffage dans les régions aux pôles de la particule est effectivement assimilable à un chauffage isochorique. Après 3 ps, la masse volumique du volume chauffé à $0.9T_c$ n'a varié que de 1%. Après, 6 ps, de 5.3%, ce qui correspond à la durée des simulations (sauf pour les pulses de 5 ps, qui vont jusqu'à 15 ps). Dans le même temps, la température moyenne monte à plus de 10,000 K (non représentée).

4.1.2 Transfert de chaleur par conduction

La forme de l'onde de choc sur la figure 4.1 met en exergue la domination du transfert d'énergie depuis le plasma. Lorsque seule la conduction est importante, la variation des variables thermodynamiques de l'eau est beaucoup plus localisée, près de l'interface de la particule. La comparaison entre la masse volumique de l'eau à 60 ps de la figure 4.1 (a) et les courbes à 56 ps de la figure 4.2 est particulièrement parlante : alors que dans le premier cas, la zone affectée par l'irradiation est déjà de l'ordre de 500 nm de diamètre, dans le second, elle

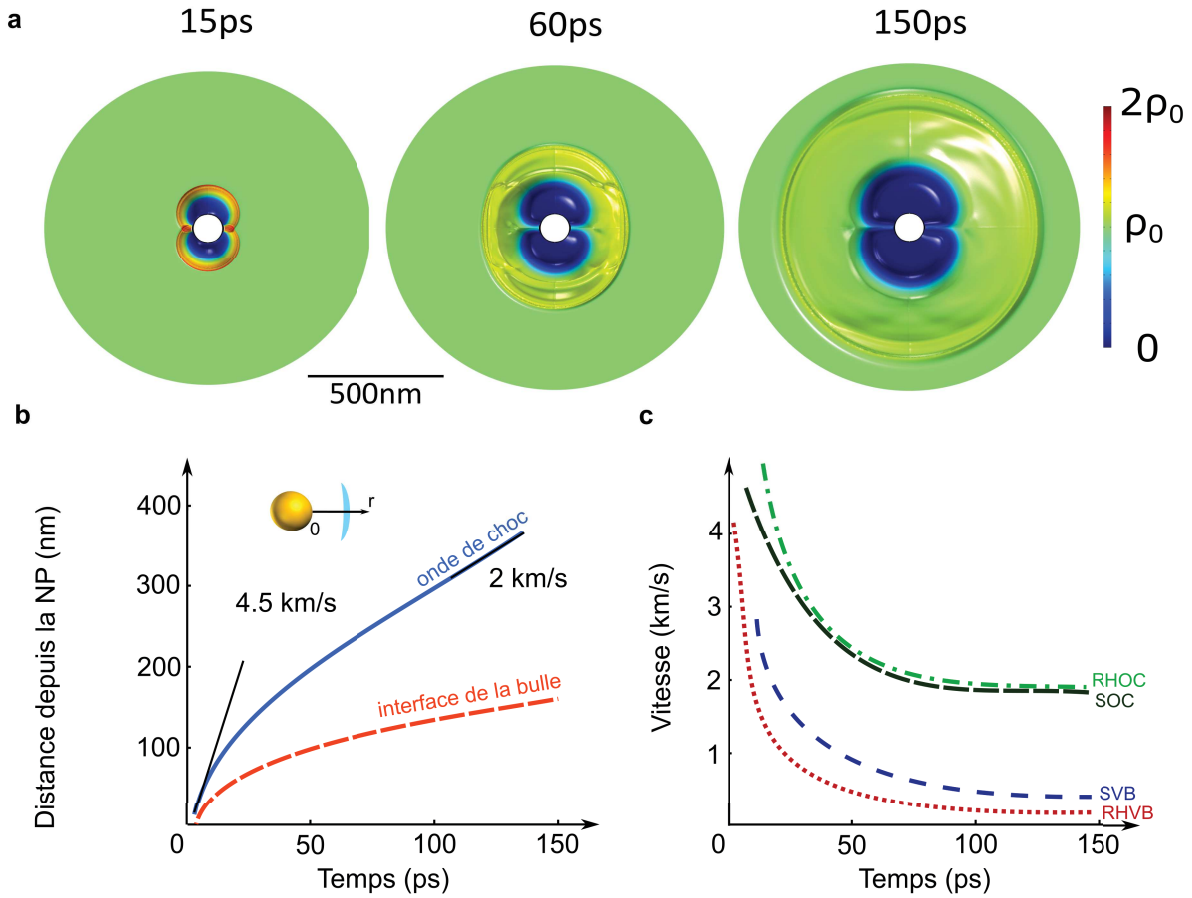


Figure 4.1 (a) Evolution de la masse volumique de l'eau autour d'une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre suite à une irradiation de 1 ps, à 450 mJ/cm^2 calculée avec les équations de Navier-Stokes (b) distance à la nanoparticule du maximum de la pression (trait plein bleu) et du lieu des points où ρ=ρ_c (pointillés rouges), assimilés respectivement à la position de l'onde de choc et à la limite de la bulle (c) Evolution temporelle de la vitesse de l'onde de choc (SOC) et de l'ensemble des points où ρ=ρ_c(SVB) ainsi que les vitesses de l'onde et de la paroi de la bulle données par les realtions de Rankine-Hugoniot, respectivement RHOC et RHVB.

est limitée à une couche de quelques nanomètres d'épaisseur. On remarque également que la variation de la masse volumique est de plus en plus rapide, alors que celle de la température ralentit, ce qui correspond bien à une trajectoire qui longe la binodale et qui se rapproche du point critique.

La courte distance sur laquelle varie la masse volumique vient en outre appuyer l'hypothèse du Chapitre 3 sur la couche d'eau chauffée par conduction autour de la particule, dont l'épaisseur avait été fixée à h_T=0.72 nm.

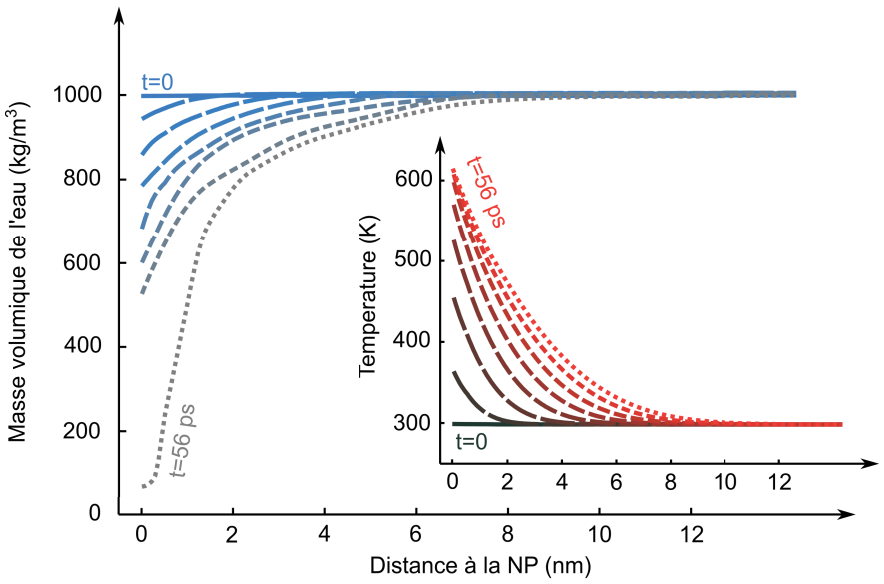


Figure 4.2 Evolution de la masse dynamique et de la température de l'eau autour de la nanoparticule quand seule la conduction joue un rôle. Les 8 courbes sont espacées à chaque fois de 8 ps. Les conditions d'irradiation sont les mêmes que pour la figure 4.1.

4.2 Dynamique de bulle

Cette section se concentre sur le modèle de dynamique de bulle. L'hypothèse de sphéricité des bulles est discutée, ainsi que plusieurs possibilités d'extension du modèle à des pulses plus longs.

4.2.1 Sphéricité des bulles

La pertinence de l'hypothèse de la sphéricité des bulles peut être remise en question au vu de la forme de l'onde de choc sur la figure 4.1 et du chauffage par le plasma seulement aux pôles de la particule. Après 150 ps, la pression semble toutefois presque elliptique, et l'on peut penser que la bulle suivra le même chemin [23, 39]. La forme asymétrique de la bulle influe probablement sur les débuts de la dynamique, puisqu'au lieu d'une bulle sphérique, on en observe presque deux, plus petites, aux deux pôles de la particule. Le rapport surface/volume est donc altéré, et comme mentionné dans le Chapitre 3, cela peut avoir un fort impact. Des dérivations des équations de Rayleigh-Plesset existent pour des bulles asymétriques [106, 158], mais sont beaucoup plus lourdes. Une approche simplifiée,

qui utilisait une équation de Rayleigh-Plesset écrite en terme de volume [162] a été testée aux débuts de ce projet. Le volume calculé était associé au volume total des deux bulles de rayons (identiques) plus petits. Les termes d'échange à l'interface étaient écrits pour la somme des surfaces de ces deux bulles. Il a alors fallu s'interroger sur l'ordre de grandeur des perturbations induites par cette nouvelle surface, par rapport aux termes de second ordre qui sont traditionnellement négligés dans les équations de Navier-Stokes lors de la dérivation d'une formule pour l'évolution temporelle de l'interface de la bulle [45, 163]. Ces termes font notamment intervenir des produits de la compressibilité et de la viscosité, habituellement négligeables. La complexité de l'introduction de termes de second ordre dans les équations a rapidement contrebalancé l'intérêt pour cette petite modification. L'approche sphérique a donc été conservée.

4.2.2 Durée de l'impulsion

Ce mémoire s'est focalisé exclusivement sur des pulses ultracourts (<10 ps). A ces échelles de temps, la variation de la masse volumique de l'eau et de la vitesse des particules reste négligeable. Cela représente l'échelle de temps sur laquelle le plasma est excité et relaxe. Dans le cas d'irradiations proches de la résonance, comme pour les particules de 9 nm de Kotaidis and Plech [3], la bulle est générée par conduction à l'interface et le modèle donne néanmoins toujours des résultats fidèles aux mesures expérimentales. Il est donc probable que l'on puisse étendre le modèle à des pulses de durée de l'ordre du temps caractéristique du transfert de chaleur à l'interface, donc de l'ordre de 10 ps-100 ps. Si des mesures de dynamiques existent pour des bulles (sub)micrométriques, et pourquoi pas pour plusieurs durées de pulses, il serait possible de vérifier si le modèle fonctionne correctement même à ces durées de pulse. Si ce n'est pas le cas, une modification aussi simple que l'introduction dans l'expression de l'épaisseur de la couche de h_T d'un terme dépendant de la durée du pulse suffirait probablement à élargir le cadre d'application du modèle. C'est en tout cas similaire à la voie suivie par Brujan [142], qui considère que toute l'énergie déposée dans la particule au dessus de la température critique de l'eau sert à chauffer le liquide. Les masse volumique et température initiales de la bulle sont fixées au point critique, le volume initial est déterminé en divisant l'énergie transférée à l'eau par la densité d'énergie au point critique. Dans le

même genre d'idée, il serait également possible d'introduire une conductivité g à l'interface or-eau qui dépende de la taille de la particule [3, 41, 153].

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 Synthèse des travaux

Au cours de cette maîtrise, il a donc été développé un modèle théorique permettant de simuler depuis les premières femtosecondes de l'irradiation d'un pulse ultracourt (<10 ps) jusqu'aux derniers instants de la bulle de vapeur. Le modèle, entraîné sur un ensemble de données publiées [1], prédit avec succès les diamètres et dynamiques pour différents types de particules (sphériques et cœurs-couronnes), irradiées à différentes longueurs d'onde (400 nm et 800 nm), pour de multiples diamètres (9 nm-210 nm), à de nombreuses fluences.

Une approche multi-échelle a été implémentée. Les nombreux phénomènes physiques qui se manifestent suite à l'irradiation ont ainsi été traités séparément. La réponse électronique du système particule-eau ($\simeq$10 ps) est simulée en 3D par éléments finis, en reprenant le formalisme de Boulais et al. [23]. L'énergie déposée dans le plasma et dans la particule servent ensuite de point de départ à la détermination des conditions initiales pour la dynamique de bulle. Les transferts d'énergie depuis le plasma (chauffage isochorique) et depuis la particule (chauffage le long de la binodale) ont été considérés séparément. A chacun a été associé un volume d'eau, une masse volumique et une énergie transférée, ainsi qu'une vitesse, déterminée grâce aux relations de Rankine-Hugoniot. Leurs moyennes pondérées constituent les volumes, masse volumiques et énergies initiaux de la bulle. Une justification des hypothèses effectuées pour le choix des conditions initiales a également été effectuée, par le biais de simulations 2D-axisymétriques qui ajoutent les équations de Navier-Stokes au modèle de déposition d'énergie. L'évolution temporelle de la bulle a ensuite été simulée par un modèle adapté de Kreider et al. [46] et basé sur l'équation de Gilmore [45]. Les termes d'échanges thermiques comme d'échange de masse aux interface n'étant pas connus avec précision, le modèle inclut un certain nombre de paramètres, dont la valeur est donnée par une optimisation sur des données publiées dans la littérature [1]. Le modèle a ensuite été testé avec succès sur des irradiations dominées par une absorption dans la particule comme par le plasma (données publiées par Kotaidis and Plech [3] et Boutopoulos et al. [1]). Son potentiel prédictif est ensuite mis à

l'épreuve en comparant les simulations avec des seuils de cavitations acquis pour l'occasion au sein de notre groupe pour de multiples durées de pulses et tailles de particules par imagerie shadowgraph résolue en temps. Une très bonne corrélation est déterminée entre les tailles de bulles simulées et les limites de détection optique (bulles de $\simeq$1 μm de diamètre). Le modèle permet également de reproduire et d'expliquer l'asymétrie observée dans les mesures de transmissions réalisées par Rémi Lachaine pour des particules cœurs-couronnes.

5.2 Limitations de la solution proposée

Le modèle développé dans ce mémoire reproduit fidèlement l'évolution temporelle des bulles autour de nanoparticules pour des irradiations de durées ultrabrèves (<10 ps), en particulier lorsqu'un plasma est excité autour de la particule. Optimisé sur des données hors-résonance à 45 fs, il n'offre cependant pas de garanties pour des irradiations plus longues. Le chauffage étant alors beaucoup plus lent, les propriétés thermodynamiques de l'eau ont le temps de varier pendant la durée du pulse. Dans le cas d'irradiations ns, le laser interagit même directement avec le système particule-bulle. Pour des raisons similaires, les rebonds de la bulle n'ont pas été inclus dans le modèle. Le diamètre maximal des bulles secondaires étant inférieur au seuil de détection expérimental, il n'existe pas de données pour des bulles submicrométriques. Une dernière réserve peut être émise pour les bulles de $\simeq$1μm ou plus formées par conduction seulement autour de grosses particules : par manque de données expérimentales, les prédictions du modèle dans cette zone n'ont pas pu être vérifiées.

5.3 Améliorations futures

Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour améliorer le modèle présenté dans ce mémoire. Certaines sont probablement assez simples à réaliser, d'autres nécessitent nettement plus de travail et de temps.

5.3.1 Un peu plus loin...

Si Comsol ©est un outil extrêmement puissant et versatile, la résolution des équations ne Navier-Stokes n'est possible que dans des régimes où la densité varie faiblement, où le Mach

est faible et où les gradients ne sont pas trop importants. Si ce projet doit continuer avec une modélisation continue, il faut envisager d'autres logiciels pour calculer la dynamique de l'eau. Plusieurs pistes ont été brièvement explorées, notamment OpenFOAM [185], mais l'ajout des équations du champ électromagnétique et des équations régissant la réponse de la nanoparticule ainsi que celle du plasma semble ardue, voire impossible.

Au niveau de la physique, de ce qui peut se passer réellement lors de l'irradiation, de nombreuses interrogations cherchent toujours une réponse. L'approche multi-échelles permet justement de considérer le problème globalement et d'ignorer totalement les interactions moléculaires et les premiers instants de la cavitation. Une compréhension plus fine de ces premiers instants permettrait peut-être des interactions encore bien plus précises avec la membrane cellulaire.

Sans chercher à rentrer dans la complexité d'une modélisation complète de l'interaction entre l'irradiation laser et la particule de la première femtoseconde à la dernière nanoseconde, mais en essayant toujours de trouver des conditions initiales représentatives, il faudrait déjà commencer par obtenir de manière plus directe la part de l'énergie déposée dans le plasma évacuée dans l'onde de choc. Une utilisation de la dynamique moléculaire pourrait assez simplement donner un ordre de grandeur à cette part de l'énergie qui disparait dans l'onde de choc, en ne considérant par exemple qu'un volume d'eau, sans nanoparticule. Un modèle semblable à celui utilisé par Zhigilei [68, 69], qui couple une description moléculaire avec une description continue permettrait même de voir la propagation de l'onde à plus grande distance. Un modèle de dynamique moléculaire en deux dimensions, incluant une nanoparticule dont on peut modifier le diamètre, donnerait en outre une idée de l'impact de la taille de la nanoparticule sur l'onde de choc, qui semble important d'après les résultats présentés chapitre 3.

5.3.2 Beaucoup plus loin...

Si l'on souhaite approfondir encore, la dynamique moléculaire semble incontournable. Cela a déjà été développé dans le cas d'irradiation en résonance de nanoparticules plasmoniques [37, 38], où le transfert d'énergie est beaucoup plus lent puisque lié à la dynamique de la température de la nanoparticule (temps caractéristique de l'ordre de quelques dizaines de ps)

et non plus à la relaxation du plasma. Cette relative lenteur du transfert permet de modéliser l'eau par des pseudo-molécules qui représentent en réalité plusieurs molécules d'eau. Dans le cas qui nous intéresse, la rapidité du transfert de l'énergie du plasma aux molécules d'eau crée de très forts gradients. La température et la pression varient de plusieurs ordres de grandeur sur quelques nanomètres, soit sur quelques molécules d'eau seulement. Il faudrait donc modéliser les molécules d'eau de façon individuelle. Les nanoparticules étudiées faisant de l'ordre de 100 nm, il est inenvisageable de faire les calculs en 3D.

Trouver les bons potentiels pour les molécules d'eau représente également un défi, compte-tenu de l'amplitude de la variation de la température et de la pression à laquelle les particules sont soumises. Outre la modélisation de l'eau, une représentation fidèle de la réponse de la nanoparticule devient également beaucoup plus complexe, à cause de la multitude de phénomènes qui peuvent entrer en jeu [48–50, 53, 186].

Il serait également éventuellement possible de s'inspirer des travaux des groupes de Debenedetti [100, 135–137], d'Oxtoby [119] ou encore de Punnathanam et Corti [121, 122], qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les transitions de phases explosives de liquides (dont l'eau) lorsqu'ils s'approchent de leur spinodale, à des échelles de l'ordre du nanomètre.

Une adaptation du modèle pour pouvoir expliquer les bulles générées autour de nanoparticules à la surface d'un substrat [31] serait également intéressante, même si probablement compliquée [187].

Enfin, afin d'étendre le modèle aux durées de pulses plus grandes ainsi qu'aux bulles de l'ordre d'un micron générées par conduction uniquement, il serait idéal de réaliser des expériences supplémentaires, qui permettent éventuellement d'optimiser le modèle sur ces bulles en plus des bulles par pulse femtoseconde comme dans ce mémoire. Trouver un moyen de détecter les rebonds des bulles submicrométriques permettrait également de les inclure dans le modèle.

Si tous ces points sont traités, le modèle résultant serait un modèle unifié de la cavitation autour de nanoparticules, pour toutes les formes et tailles de particules, toutes les durées de pulse, toutes les longueurs d'onde d'irradiation, et serait d'un intérêt majeur pour tous les gens à travers le monde qui utilisent les bulles, tant en nanochirurgie et transfection cellulaire

qu'en sonoluminescence. La méthodologie développée ici pourrait également être reprise et adaptée pour s'appliquer non seulement à l'eau mais également à plusieurs autres types de milieux d'irradiation.

RÉFÉRENCES

[1] C. Boutopoulos, A. Hatef, M. Fortin-Deschênes, and M. Meunier. Dynamic imaging of a single gold nanoparticle in liquid irradiated by off-resonance femtosecond laser. *Nanoscale*, 7 :11758–11765, 2015. doi : 10.1039/C5NR02721G.

[2] R. Lachaine, É. Boulais, E. Bourbeau, and M. Meunier. Effect of pulse duration on plasmonic enhanced ultrafast laser-induced bubble generation in water. *Applied Physics A*, 112(1) :119–122, 2012. doi : 10.1007/s00339-012-7210-1.

[3] V. Kotaidis and A. Plech. Cavitation dynamics on the nanoscale. *Applied Physics Letters*, 87(21) :1–3, 2005. doi : 10.1063/1.2132086.

[4] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics, 6th edition*. 1989.

[5] H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa. Squeezing visible light waves into a 3-nm-thick and 55-nm-long plasmon cavity. *Physical Review Letters*, 96(9) :1–4, 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.96.097401.

[6] L. Novotny and N. van Hulst. Antennas for light. *Nature Photonics*, 5(2) :83–90, 2011. doi : 10.1038/nphoton.2010.237.

[7] M. Kauranen and A. V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11) : 737–748, nov 2012. doi : 10.1038/nphoton.2012.244.

[8] T. Baba. Slow light in photonic crystals. *Nature Photonics*, 2(8) :465–473, 2008. doi : 10.1038/nphoton.2008.146.

[9] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature*, 459(7245) :410–413, 2009. doi : 10.1038/nature08053.

[10] H. A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3) :205–213, 2010. doi : 10.1038/nmat2866.

[11] M. Salvador, B. A. MacLeod, A. Hess, A. P. Kulkarni, M. Keiko, J. I. L. Chen, and D. S. Ginger. Electron Accumulation on Metal Nanoparticles in Plasmon Enhanced Organic Solar Cells. *ACS Nano*, 6(11) :10024–10032, 2012. doi : 10.1021/nn303725v.

[12] M. I. Stockman. Nanoplasmonics : past, present, and glimpse into future. *Optics Express*, 19(22) :22029, oct 2011. doi : 10.1364/OE.19.022029.

[13] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, and X. Zhang. Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature*, 461(7264) :629–632, 2009. doi : 10.1038/nature08364.

[14] A. F. Koenderink, A. Alu, and A. Polman. Nanophotonics : Shrinking light-based technology. *Science*, 2015. doi : 10.1126/science.1261243.

[15] O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal, P. Nordlander, and N. J. Halas. Solar vapor generation enabled by nanoparticles. *ACS Nano*, 7(1) :42–49, 2013. doi : 10.1021/nn304948h.

[16] O. Neumann, A. D. Neumann, E. Silva, C. Ayala-Orozco, S. Tian, P. Nordlander, and N. J. Halas. Nanoparticle-Mediated, Light-Induced Phase Separations. *Nano Letters*, 15(12) :7880–7885, 2015. doi : 10.1021/acs.nanolett.5b02804.

[17] E. Rousseau, M. Laroche, and J.-J. Greffet. Radiative heat transfer at nanoscale mediated by surface plasmons for highly doped silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 2009.

[18] B. Guha, C. R. Otey, C. B. Poitras, S. Fan, and M. Lipson. Near-field radiative cooling of nanostructures. *Nano Letters*, 12 :4546–4550, 2012. doi : 10.1021/nl301708e.

[19] É. Boulais, R. Lachaine, A. Hatef, and M. Meunier. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery : Fundamentals and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 17 :26–49, 2013. doi : 10.1016/j.jphotochemrev.2013.06.001.

[20] A. Vogel. Mechanisms of short-pulsed plasma-mediated laser ablation and disruption. In *Lasers in Ophtalmology - Basic, Diagnostic and Surgical Aspect*, pages 99–113. Kugler Publications, 2003.

[21] A. Vogel and V. Venugopalan. Kinetics of phase transitions in pulsed IR laser ablation of biological tissues. *Proceedings of SPIE*, 4961 :66–74, 2003. doi : 10.1117/12.519895.

[22] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles, 2008.

[23] É. Boulais, R. Lachaine, and M. Meunier. Plasma mediated off-resonance plasmonic enhanced ultrafast laser-induced nanocavitation. *Nano Letters*, 12(9) :4763–4769, 2012. doi : 10.1021/nl302200w.

[24] E. Y. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, R. A. Drezek, J. H. Hafner, and D. O. Lapotko. Plasmonic Nanobubbles as Transient Vapor Nanobubbles Generated Around Plasmonic Nanoparticles. *ACS Nano*, 4(4) :2109–2123, 2010. doi : 10.1021/nn1000222.Plasmonic.

[25] D. O. Lapotko, E. Y. Lukianova-Hleb, and A. A. Oraevsky. Selective laser nanothermolysis of human leukemia cells with microbubbles generated around clusters of gold nanoparticles. *Lasers in Surgery and Medicine*, 38(6) :631–642, 2006. doi : 10.1002/lsm.20359.

[26] E. Y. Lukianova-Hleb, Y.-S. Kim, I. Belatsarkouski, A. M. Gillenwater, B. E. O'Neill, and D. O. Lapotko. Intraoperative diagnostics and elimination of residual microtumours with plasmonic nanobubbles. *Nature Nanotechnology*, 11(6) :525–532, feb 2016. doi : 10.1038/nnano.2015.343.

[27] A. Csaki, F. Garwe, A. Steinbrück, G. Maubach, G. Festag, A. Weise, I. Riemann, K. König, and W. Fritzsche. A parallel approach for subwavelength molecular surgery using gene-specific positioned metal nanoparticles as laser light antennas. *Nano Letters*, 7(2) :247–253, 2007. doi : 10.1021/nl061966x.

[28] J. Baumgart, L. Humbert, É. Boulais, R. Lachaine, J. J. Lebrun, and M. Meunier. Off-resonance plasmonic enhanced femtosecond laser optoporation and transfection of cancer cells. *Biomaterials*, 33(7) :2345–2350, 2012. doi : 10.1016/j.biomaterials.2011.11.062.

[29] É. Boulais. *Modélisation de l'interaction entre une impulsion laser ultrabrève et une nanostructure plasmonique en milieu aqueux*. PhD thesis, Université de Montréal, 2013.

[30] R. Lachaine, C. Boutopoulos, P.-Y. Lajoie, É. Boulais, and M. Meunier. Rational Design of Plasmonic Nanoparticles for Enhanced Cavitation and Cell Perforation. *Nano Letters*, 16(5) :3187–3194, 2016. doi : 10.1021/acs.nanolett.6b00562.

[31] S. Courvoisier, N. Saklayen, M. Huber, J. Chen, E. D. Diebold, L. Bonacina, J. P. Wolf, and E. Mazur. Plasmonic Tipless Pyramid Arrays for Cell Poration. *Nano Letters*, 15 (7) :4461–4466, 2015. doi : 10.1021/acs.nanolett.5b01697.

[32] W. Sun, É. Boulais, Y. Hakobyan, W. L. Wang, A. Guan, M. Bathe, and P. Yin. Casting inorganic structures with DNA molds. *Science*, 346(6210) :1258361–1258361, nov 2014. doi : 10.1126/science.1258361.

[33] M. Grzelczak, A. Sánchez-Iglesias, H. H. Mezerji, S. Bals, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán. Steric hindrance induces crosslike self-assembly of gold nanodumbbells. *Nano Letters*, 12(8) :4380–4384, 2012. doi : 10.1021/nl3021957.

[34] J. Chen, F. Saeki, B. J. Wiley, H. Cang, M. J. Cobb, Z. Y. Li, L. Au, H. Zhang, M. B. Kimmey, X. Li, and Y. Xia. Gold nanocages : Bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents. *Nano Letters*, 5(3) :473–477, 2005. doi : 10.1021/nl047950t.

[35] M. S. Yavuz, Y. Cheng, J. Chen, C. M. Cobley, Q. Zhang, M. Rycenga, J. Xie, C. Kim, K. H. Song, A. G. Schwartz, L. V. Wang, and Y. Xia. Gold nanocages covered by smart polymers for controlled release with near-infrared light. *Nature materials*, 8 (12) :935–939, 2009. doi : 10.1038/nmat2564.

[36] K. K. Ostrikov, F. Beg, and A. Ng. Colloquium : Nanoplasmas generated by intense radiation. *Reviews of Modern Physics*, 88(1) :011001, 2016. doi : 10.1103/RevModPhys.88.011001.

[37] K. Sasikumar and P. Keblinski. Molecular dynamics investigation of nanoscale cavitation dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 141(23), 2014. doi : 10.1063/1.4903783.

[38] S. Merabia, P. Keblinski, L. Joly, L. J. Lewis, and J.-L. Barrat. Critical heat flux around strongly heated nanoparticles. *Physical Review E*, 79(2) :021404, 2009. doi : 10.1103/PhysRevE.79.021404.

[39] É. Boulais, R. Lachaine, and M. Meunier. Plasma-mediated nanocavitation and photothermal effects in ultrafast laser irradiation of gold nanorods in water. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(18) :9386–9396, 2013. doi : 10.1021/jp312475h.

[40] J. Lombard, T. Biben, and S. Merabia. Kinetics of Nanobubble Generation Around Overheated Nanoparticles. *Physical Review Letters*, 112(10) :105701, 2014. doi : 10.1103/PhysRevLett.112.105701.

[41] A. Siems, S. A. L. Weber, J. Boneberg, and A. Plech. Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles. *New Journal of Physics*, 13(043018) :22, 2011. doi : 10.1088/1367-2630/13/4/043018.

[42] A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues. *Applied Physics B*, 81(8) :1015–1047, 2005. doi : 10.1007/s00340-005-2036-6.

[43] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier. Short-pulse laser ablation of solids : from phase explosion to fragmentation. *Physical Review Letters*, 91(22) :225502, 2003. doi : 10.1103/PhysRevLett.91.225502.

[44] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(13) :1–22, 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.73.134108.

[45] F. R. Gilmore. The Growth or Collapse of a Spherical Bubble in a Viscous Compressible Liquid. Technical report, California Institute of Technology, 1952.

[46] W. Kreider, L. A. Crum, M. R. Bailey, and O. A. Sapozhnikov. A reduced-order, single-bubble cavitation model with applications to therapeutic ultrasound. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 130(5) :3511, 2011. doi : 10.1121/1.3626158.

[47] R. Lachaine, É. Boulais, and M. Meunier. From Thermo- to Plasma-Mediated Ultrafast Laser-Induced Plasmonic Nanobubbles. *ACS Photonics*, 1(4) :331–336, 2014.

[48] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*, 10(1) :25–34, 2015. doi : 10.1038/nnano.2014.311.

[49] A. Manjavacas, J. G. Liu, V. Kulkarni, and P. Nordlander. Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles. *ACS Nano*, 8(8) :7630–7638, 2014. doi : 10.1021/nn502445f.

[50] R. Sundararaman, P. Narang, A. S. Jermyn, W. A. Goddard III, and H. a. Atwater. Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay. *Nature Communications*, 5 :5788, 2014. doi : 10.1038/ncomms6788.

[51] A. M. Brown, R. Sundararaman, P. Narang, W. A. Goddard III, and H. A. Atwater. Non-Radiative Plasmon Decay and Hot Carrier Dynamics : Effects of Phonons, Surfaces and Geometry. *ACS Nano*, 2015. doi : 10.1021/acsnano.5b06199.

[52] T. Stoll, P. Maioli, A. Crut, N. Del Fatti, and F. Vallée. Advances in femto-nano-optics : ultrafast nonlinearity of metal nanoparticles. *European Physical Journal B*, 87(11) : 23–25, 2014. doi : 10.1140/epjb/e2014-50515-4.

[53] H. Harutyunyan, A. B. F. Martinson, D. Rosenmann, L. K. Khorashad, L. V. Besteiro, A. O. Govorov, and G. P. Wiederrecht. Anomalous ultrafast dynamics of hot plasmonic electrons in nanostructures with hot spots. *Nature Nanotechnology*, 10(9) :770–4, 2015. doi : 10.1038/nnano.2015.165.

[54] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg. Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles. *Nature Physics*, 2(1) :44–47, 2005. doi : 10.1038/nphys191.

[55] D. D. Hickstein, F. Dollar, J. L. Ellis, K. J. Schnitzenbaumer, K. E. Keister, G. M. Petrov, C. Ding, B. B. Palm, J. A. Gaffney, M. E. Foord, S. B. Libby, G. Dukovic, J. L. Jimenez, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, and W. Xiong. Mapping Nanoscale Absorption of Femtosecond Laser Pulses Using Plasma Explosion Imaging. *ACS Nano*, 8(9) :8810–8818, 2014. doi : 10.1021/nn503199v.

[56] P. B. Johnson and R. W. Christry. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972. doi : 10.1103/PhysRevB.6.4370.

[57] N. Singh. Two-Temperature Model of non-equilibrium electron relaxation : A Review. *International Journal of Modern Physics*, 24(9) :12, 2010. doi : 10.1142/S0217979210055366.

[58] G. Bisker and D. Yelin. Noble-metal nanoparticles and short pulses for nanomanipulations : theoretical analysis. *Journal of the Optical Society of America B*, 29(6) :1383, 2012. doi : 10.1364/JOSAB.29.001383.

[59] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, R. L. Whetten, and I. Vezmar. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19) :3706–3712, 1997. doi : 10.1021/jp962922n.

[60] J. A. Scholl, A. L. Koh, and J. A. Dionne. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483(7390) :421–427, 2012. doi : 10.1038/nature10904.

[61] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, and J. J. Baumberg. Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics. *Nature*, 491(7425) : 574–577, 2012. doi : 10.1038/nature11653.

[62] Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004. doi : 10.1007/978-3-540-93804-0.

[63] J. K. Chen, D. Y. Tzou, and J. E. Beraun. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(1-2) : 307–316, 2006. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.06.022.

[64] A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen, and G. von Plessen. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Physical Review B*, 70(19) :195423, 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.70.195423.

[65] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée. Acoustic vibrations of metal nano-objects : Time-domain investigations. *Physics Reports*, 549 :1–43, 2015. doi : 10.1016/j.physrep.2014.09.004.

[66] G. Paltauf and P. E. Dyer. Photomechanical processes and effects in ablation. *Chemical Reviews*, 103(2) :487–518, 2003. doi : 10.1021/cr010436c.

[67] L. Delfour and T. E. Itina. Mechanisms of Ultrashort Laser-Induced Fragmentation of Metal Nanoparticles in Liquids : Numerical Insights. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(24) :13893–13900, 2015. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b02084.

[68] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, and B. J. Garrison. Molecular Dynamics Model for Laser Ablation and Desorption of Organic Solids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(11) :2028–2037, 1997. doi : 10.1021/jp9634013.

[69] L. V. Zhigilei and B. J. Garrison. Computer simulation study of damage and ablation of submicron particles from short-pulse laser irradiation. *Applied Surface Science*, 127-129 :142–150, 1998. doi : 10.1016/S0169-4332(97)00624-7.

[70] L. J. Lewis and D. Perez. Laser ablation with short and ultrashort laser pulses : Basic mechanisms from molecular-dynamics simulations. *Applied Surface Science*, 255(10) : 5101–5106, 2009. doi : 10.1016/j.apsusc.2008.07.116.

[71] Z. Li, D. Chen, J. Wang, and L. Shao. Molecular dynamics simulation of Coulomb explosion, melting and shock wave creation in silicon after an ionization pulse. *Journal of Applied Physics*, 115(14) :143507, 2014. doi : 10.1063/1.4869795.

[72] K. K. Ostrikov, E. C. Neyts, and M. Meyyappan. Plasma Nanoscience : from Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids. *Advances in Physics*, 62(2) :113–224, 2013. doi : 10.1080/00018732.2013.808047.

[73] F. Docchio. Lifetimes of Plasmas Induced in Liquids and Ocular Media by Single Nd :YAG Laser Pulses of Different Duration. *Europhysics Letters (EPL)*, 6(5) :407–412, jul 1988. doi : 10.1209/0295-5075/6/5/006.

[74] F. Docchio and C. A. Sacchi. Shielding properties of laser-induced plasmas in ocular media irradiated by single Nd :YAG pulses of different durations. *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, 29(3) :437–443, 1988.

[75] C. Schaffer, N. Nishimura, E. Glezer, A. Kim, and E. Mazur. Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds. *Optics Express*, 10(3) :196–203, 2002. doi : 10.1364/OE.10.000196.

[76] W. Lauterborn and A. Vogel. Shock Wave Emission by Laser Generated Bubbles. In C. F. Delale, editor, *Bubble Dynamics and Shock Waves*, pages 67–103. Springer, 2013. doi : 10.1007/978-3-642-34297-4.

[77] C. A. Sacchi. Laser-induced electric breakdown in water. *Journal of the Optical Society of America B*, 8(2) :337, 1991. doi : 10.1364/JOSAB.8.000337.

[78] P. K. Kennedy. A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular and Aqueous-Media : Part I-Theory. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 31(12) :2241–2249, 1995.

[79] A. Dubietis, A. Couairon, E. Kučinskas, G. Tamošauskas, E. Gaižauskas, D. Faccio, and P. Di Trapani. Measurement and calculation of nonlinear absorption associated with femtosecond filaments in water. *Applied Physics B*, 84(3) :439–446, sep 2006. doi : 10.1007/s00340-006-2249-3.

[80] R. Kammel, R. Ackermann, J. Thomas, J. Götte, S. Skupin, A. Tünnermann, and S. Nolte. Enhancing precision in fs-laser material processing by simultaneous spatial and temporal focusing. *Light : Science & Applications*, 3(5) :e169, 2014. doi : 10.1038/lsa.2014.50.

[81] S. Minardi, C. Milián, D. Majus, A. Gopal, G. Tamošauskas, A. Couairon, T. Pertsch, and A. Dubietis. Energy deposition dynamics of femtosecond pulses in water. *Applied Physics Letters*, 224104(May 2015) :1–5, 2014. doi : 10.1063/1.4903759.

[82] N. Linz, S. Freidank, X.-X. Liang, H. Vogelmann, T. Trickl, and A. Vogel. Wavelength dependence of nanosecond infrared laser-induced breakdown in water : Evidence for multiphoton initiation via an intermediate state. *Physical Review B*, 91(13) :134114, 2015. doi : 10.1103/PhysRevB.91.134114.

[83] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a string electromagnetic wave. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 20(5) :1307–1314, 1965. doi : 10.1234/12345678.

[84] A. S. Kornev and B. A. Zon. Keldysh theory of tunnel ionization of an atom in a few-cycle laser pulse field. *Physical Review A*, 85(3) :035402, mar 2012. doi : 10.1103/PhysRevA.85.035402.

[85] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials. *Physical Review B*, 69(5) :054102, 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.69.054102.

[86] E. G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. T. Tikhonchuk. Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid : Confined microexplosion and void formation. *Physical Review B*, 73(21) :214101, 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.73.214101.

[87] L. Hallo, A. Bourgeade, V. T. Tikhonchuk, C. Mezel, and J. Breil. Model and numerical simulations of the propagation and absorption of a short laser pulse in a transparent dielectric material : Blast-wave launch and cavity formation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(2) :1–12, 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.024101.

[88] I. B. Bogatyrev, D. Grojo, P. Delaporte, S. Leyder, M. Sentis, W. Marine, and T. E. Itina. Non-linear absorption of 1.3-um wavelength femtosecond laser pulses focused inside semiconductors : Finite difference time domain-two temperature model combined computational study. *Journal of Applied Physics*, 110(10) :103106, 2011. doi : 10.1063/1.3662192.

[89] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Physical Review B*, 61(17) :11437–11450, 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.61.11437.

[90] B. Stuart, M. Feit, S. Herman, a. Rubenchik, B. Shore, and M. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 53(4) :1749–1761, 1996. doi : 10.1103/PhysRevB.53.1749.

[91] B. Rethfeld. Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics. *Physical Review Letters*, 92(18) :187401–1, 2004. doi : 10.1103/PhysRevLett.92.187401.

[92] C. L. Arnold, A. Heisterkamp, W. Ertmer, and H. Lubatschowski. Computational model for nonlinear plasma formation in high NA micromachining of transparent materials and biological cells. *Optics Express*, 15 :10303–10317, 2007. doi : 10.1364/OE.15.010303.

[93] J. H. Bechtel, W. Lee Smith, and N. Bloembergen. Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses. *Physical Review B*, 15(10) :4557–4563, 1977. doi : 10.1103/PhysRevB.15.4557.

[94] M. Veysman, B. Cros, N. E. Andreev, and G. Maynard. Theory and simulation of short intense laser pulse propagation in capillary tubes with wall ablation. *Physics of Plasmas*, 13(5) :1–11, 2006. doi : 10.1063/1.2201060.

[95] N. E. Andreev, M. E. Veisman, V. P. Efremov, and V. E. Fortov. The Generation of a Dense Hot Plasma by Intense Subpicosecond Laser Pulses. *High Temperature*, 41(5) : 594–608, 2003. doi : 10.1023/A:1026184309635.

[96] F. Caupin and E. Herbert. Cavitation in water : a review. *Comptes Rendus Physique*, 7(9-10) :1000–1017, 2006. doi : 10.1016/j.crhy.2006.10.015.

[97] R. Thiéry and L. Mercury. Explosive properties of water in volcanic and hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 114(B5) :B05205, 2009. doi : 10.1029/2008JB005742.

[98] V. P. Skripov. *Metastable liquids*. John Wiley & Sons, 1974.

[99] V. P. Skripov, E. N. Sinitsyn, P. A. Pavlov, G. V. Ermakov, G. N. Muratov, V. N. Bulanov, and V. G. Baidakov. *Thermophysical Properties of Liquids in the Metastable (Superheated) State*. Gordon and Breach Science Publishers, 1988.

[100] P. G. Debenedetti. *Metastable Liquids Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996.

[101] F. Caupin, A. Arvengas, K. Davitt, M. E. M. Azouzi, K. I. Shmulovich, C. Ramboz, D. a. Sessoms, and A. D. Stroock. Exploring water and other liquids at negative pressure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(28) :284110, 2012. doi : 10.1088/0953-8984/24/28/284110.

[102] L. Mercury and K. I. Shmulovich. Experimental superheating and cavitation of water and solutions at spinodal-like negative pressures. In *Transport and Reactivity of Solutions in Confined Hydrosystems*. Springer, 2013.

[103] M. E. M. Azouzi, C. Ramboz, J.-F. Lenain, and F. Caupin. A coherent picture of water at extreme negative pressure. *Nature Physics*, 9(1) :38–41, 2013. doi : 10.1038/nphys2475.

[104] K. Davitt, A. Arvengas, and F. Caupin. Water at the cavitation limit : Density of the metastable liquid and size of the critical bubble. *Europhysics Letters (EPL)*, 90(1) : 16002, apr 2010. doi : 10.1209/0295-5075/90/16002.

[105] G. Pallares, M. El Mekki Azouzi, M. A. Gonzalez, J. L. Aragones, J. L. F. Abascal, C. Valeriani, and F. Caupin. Anomalies in bulk supercooled water at negative pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111 (22) :7936–7941, jun 2014. doi : 10.1073/pnas.1323366111.

[106] C. E. Brennen. *Cavitation and Bubble Dynamics*. Oxford University Press, 1995. doi : 10.1017/CBO9781107338760.

[107] A. R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas, and T. Kraska. Estimation of the liquid-vapor spinodal from interfacial properties obtained from molecular dynamics and lattice Boltzmann simulations. *Journal of Chemical Physics*, 128 :1–11, 2008. doi : 10.1063/1.2837805.

[108] V. G. Baidakov and V. P. Skripov. Experimental study of cryogenic liquids in the metastable superheated state. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 5 :664, 1992.

[109] S. B. Kiselev. Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 269 :252–268, 1999. doi : 10.1016/S0378-4371(99)00169-7.

[110] S. B. Kiselev and J. F. Ely. Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 299(3-4) : 357–370, 2001. doi : 10.1016/S0378-4371(01)00267-9.

[111] C. J. Sahle, C. Sternemann, C. Schmidt, S. Lehtola, S. Jahn, L. Simonelli, S. Huotari, M. Hakala, T. Pylkkanen, A. Nyrow, K. Mende, M. Tolan, K. Hamalainen, and M. Wilke. Microscopic structure of water at elevated pressures and temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(16) :6301–6306, apr 2013. doi : 10.1073/pnas.1220301110.

[112] K. Franjic. *Studies of Laser Ablation of Liquid Water Under Conditions of Impulsive Heat Deposition Through Vibrational Excitations*. PhD thesis, Toronto, 2010.

[113] N. Akiya and P. E. Savage. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews*, 102(8) :2725–2750, 2002. doi : 10.1021/cr000668w.

[114] K. Dobashi, A. Kimura, Y. Oka, and S. Koshizuka. Conceptual design of a high temperature power reactor cooled and moderated by supercritical light water. *Annals of Nuclear Energy*, 25(8) :487–505, 1998. doi : http://dx.doi.org/10.1016/S0306-4549(97)00079-0.

[115] A. Muftuoglu and A. Teyssedou. Experimental study of abrupt discharge of water at supercritical conditions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 55 :12–20, 2014. doi : 10.1016/j.expthermflusci.2014.02.009.

[116] G. Lebon, D. Jou, and J. Casas-Vasquez. *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*. Springer, 2008.

[117] B. Senger, P. Schaaf, D. S. Corti, R. K. Bowles, J. C. Voegel, and H. Reiss. A molecular theory of the homogeneous nucleation rate. I. Formulation and fundamental issues. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13) :6421, 1999. doi : 10.1063/1.478545.

[118] B. Senger, P. Schaaf, D. S. Corti, R. K. Bowles, J. C. Voegel, and H. Reiss. A molecular theory of the homogeneous nucleation rate. II. Application to argon vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13) :6438, 1999. doi : 10.1063/1.478545.

[119] V. Talanquer, C. Cunningham, and D. W. Oxtoby. Bubble nucleation in binary mixtures : A semiempirical approach. *The Journal of Chemical Physics*, 114(15) :6759, 2001. doi : 10.1063/1.1357798.

[120] S. Balibar and F. Caupin. Metastable liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :S75–S82, 2002. doi : 10.1088/0953-8984/15/1/308.

[121] S. Punnathanam and D. S. Corti. Cavity formation in the superheated Lennard-Jones liquid and its connection to homogeneous bubble nucleation : A density-functional theory study. *J. Chem. Phys.*, 119(19) :10224–10236, 2003. doi : 10.1063/1.1617275.

[122] S. Punnathanam and D. S. Corti. Critical cavities and the kinetic spinodal for superheated liquids. *J. Chem. Phys.*, 120(24) :11658–61, 2004. doi : 10.1063/1.1755193.

[123] R. K. Bowles, R. McGraw, and P. Schaaf. A molecular based derivation of the nucleation theorem. *The Journal of Chemical Physics*, 113(11) :4524–4532, 2000. doi : 10.1063/1.1288802.

[124] T. L. Hill. Thermodynamics of Small System. *The Journal of Chemical Physics*, 36 (12) :3182–3197, 1962.

[125] T. L. Hill and R. V. Chamberlin. Extension of the thermodynamics of small systems to open metastable states : An example. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 95(October) :12779–12782, 1998. doi : 10.1073/pnas.95.22.12779.

[126] T. L. Hill. A Different Approach to Nanothermodynamics. *Nano Letters*, 1(5) :273–275, 2001. doi : 10.1021/nl010027w.

[127] R. V. Chamberlin. The Big World of Nanothermodynamics. *Entropy*, 17(1) :52–73, 2014. doi : 10.3390/e17010052.

[128] A. K. Rajagopal, C. S. Pande, and S. Abe. Nanothermodynamics – A generic approach to material properties at nanoscale. In *Nanoscale materials : from science to Technology*, 2004.

[129] J. Carrete, L. M. Varela, and L. J. Gallego. Non-equilibrium nanothermodynamics. *Physical Review E*, pages 1–10, 2008. doi : 10.1103/PhysRevE.77.022102.

[130] Z. H. Li and D. G. Truhlar. Nanothermodynamics of metal nanoparticles. *Chemical Science*, 5(7) :2605, 2014. doi : 10.1039/c4sc00052h.

[131] C. X. Wang and G. W. Yang. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 49(6) :157–202, 2005. doi : 10.1016/j.mser.2005.06.002.

[132] C. Tsallis. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, 52(1-2) :479–487, 1988. doi : 10.1007/BF01016429.

[133] M. Hartmann, J. Gemmer, G. Mahler, and O. Hess. Scaling behavior of interactions in a modular quantum system and the existence of local temperature. *Europhysics Letters (EPL)*, 65(5) :613–619, mar 2004. doi : 10.1209/epl/i2003-10166-3.

[134] M. Hartmann, G. Mahler, and O. Hess. Existence of temperature on the nanoscale. *Physical Review Letters*, 93(August) :1–4, 2004. doi : 10.1103/PhysRevLett.93.080402.

[135] V. K. Shen and P. G. Debenedetti. A computational study of homogeneous liquid–vapor nucleation in the Lennard-Jones fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 111(8) :3581, 1999. doi : 10.1063/1.479639.

[136] V. K. Shen and P. G. Debenedetti. Density-functional study of homogeneous bubble nucleation in the stretched Lennard-Jones fluid. *Journal of Chemical Physics*, 114(9) : 4149–4159, 2001. doi : 10.1063/1.1344604.

[137] V. K. Shen and P. G. Debenedetti. A kinetic theory of homogeneous bubble nucleation. *Journal of Chemical Physics*, 118(2) :768–783, 2003. doi : 10.1063/1.1526836.

[138] P. Bhimalapuram, S. Chakrabarty, and B. Bagchi. Mechanism of nucleation and growth near the gas- liquid spinodal. *Physical Review Letters*, 98(May) :1–15, 2007.

[139] K. Binder. Nucleation barriers, spinodals, and the Ginzburg criterion. *Physical Review A*, 29(1) :341–349, 1984. doi : 10.1103/PhysRevA.29.341.

[140] H.-y. Kwak and R. Panton. Tensile strength of simple liquids predicted by a model of molecular interactions. *J. Phys. D : Appl. Phys*, 18 :647–659, 1985.

[141] R. Saurel and R. Abgrall. A Multiphase Godunov Method for Compressible Multifluid and Multiphase Flows. *Journal of Computational Physics*, 150(2) :425–467, 1999. doi : 10.1006/jcph.1999.6187.

[142] E.-A. Brujan. Behaviour of plasmonic nanoparticle-generated cavitation bubbles. *Appl. Mechanics*, 58(3) :231–240, 2013.

[143] G. H. Schnerr, I. H. Sezal, and S. J. Schmidt. Numerical investigation of three-dimensional cloud cavitation with special emphasis on collapse induced shock dynamics. *Physics of Fluids*, 20(4) :040703, 2008. doi : 10.1063/1.2911039.

[144] A. Vogel, S. Busch, and U. Parlitz. Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 100(1) :148, 1996. doi : 10.1121/1.415878.

[145] M. H. Rice and J. M. Walsh. Equation of State of Water to 250 Kilobars. *The Journal of Chemical Physics*, 26(4) :824–830, 1957. doi : 10.1063/1.1743415.

[146] IAPWS. Thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. (September 2009), 2009.

[147] S. P. Lyon and J. D. Johnson. SESAME : The Los Alamos National Laboratory Equation-of-State Database. Technical report, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1979.

[148] A. N. Volkov, C. Sevilla, and L. V. Zhigilei. Numerical modeling of short pulse laser interaction with Au nanoparticle surrounded by water. *Applied Surface Science*, 253 : 6394–6399, 2007. doi : 10.1016/j.apsusc.2007.01.112.

[149] E. P. Furlani, I. H. Karampelas, and Q. Xie. Analysis of pulsed laser plasmon-assisted photothermal heating and bubble generation at the nanoscale. *Lab on a Chip*, 12(19) : 3707, 2012. doi : 10.1039/c2lc40495h.

[150] R. Teshigawara and A. Onuki. Spreading with evaporation and condensation in one-component fluids. *Physical Review E*, 82(2) :021603, 2010. doi : 10.1103/PhysRevE.82.021603.

[151] M. T. Carlson, A. J. Green, and H. H. Richardson. Superheating water by CW excitation of gold nanodots. *Nano Letters*, 12(3) :1534–1537, 2012. doi : 10.1021/nl2043503.

[152] V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer, and A. Plech. Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water. *The Journal of Chemical Physics*, 124(18) :184702, 2006. doi : 10.1063/1.2187476.

[153] K. Metwally, S. Mensah, and G. Baffou. Fluence Threshold for Photothermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(51) : 28586–28596, 2015. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b09903.

[154] T. Katayama, K. Setoura, D. Werner, H. Miyasaka, and S. Hashimoto. Picosecond-to-nanosecond dynamics of plasmonic nanobubbles from pump-probe spectral measurements of aqueous colloidal gold nanoparticles. *Langmuir*, 30(31) :9504–9513, 2014. doi : 10.1021/la500663x.

[155] K.-T. Byun and H.-Y. Kwak. A Model of Laser-Induced Cavitation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(2) :621–630, 2004. doi : 10.1143/JJAP.43.621.

[156] M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt, and D. Lohse. Single-bubble sonoluminescence. *Reviews of Modern Physics*, 74(April) :425–484, 2002.

[157] M. S. Plesset. Tensile Strength of Liquids. Technical report, California Institue of Technology, Pasadena, California, 1969.

[158] M. S. Plesset and A. Prosperetti. Bubble Dynamics and Cavitation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 9(1) :145–185, 1977. doi : 10.1146/annurev.fl.09.010177.001045.

[159] J. Holzfuss, M. Rüggeberg, and A. Billo. Shock Wave Emissions of a Sonoluminescing Bubble. *Physical Review Letters*, 81(24) :5434–5437, 1998. doi : 10.1103/PhysRevLett.81.5434.

[160] A. Prosperetti and A. Lezzi. Bubble dynamics in a compressible liquid. Part 1. First-order theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 168 :457–478, 1986. doi : 10.1017/S0022112087003185.

[161] J. B. Keller and M. Miksis. Bubble oscillations of large amplitude. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 68(2) :628–633, 1980. doi : 10.1121/1.384720.

[162] T. Leighton. The Rayleigh–Plesset equation in terms of volume with explicit shear losses. *Ultrasonics*, 48(2) :85–90, 2008. doi : 10.1016/j.ultras.2007.10.004.

[163] A. Lezzi and A. Prosperetti. Bubble dynamics in a compressible liquid. Part 2. Second-order theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 185 :289, 1987. doi : 10.1017/S0022112087003185.

[164] E.-A. Brujan. The equation of bubble dynamics in a compressible linear viscoelastic liquid. *Fluid Dynamics Research*, 29(5) :287–294, 2001. doi : 10.1016/S0169-5983(01)00030-2.

[165] K. L. de Graaf, I. Penesis, and P. A. Brandner. Comparison of the Rayleigh – Plesset and Gilmore Equations and Additional Aspects for the Modelling of Seismic Airgun Bubble Dynamics. In *18th Australasian Fluid Mechanics Conference*, number December, pages 3–6, 2012.

[166] E.-A. Brujan. Numerical investigation on the dynamics of cavitation nanobubbles. *Microfluidics and Nanofluidics*, 11(5) :511–517, 2011. doi : 10.1007/s10404-011-0816-3.

[167] I. Akhatov, O. Lindau, A. Topolnikov, R. Mettin, N. Vakhitova, and W. Lauterborn. Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble. *Physics of Fluids*, 13(10) : 2805, 2001. doi : 10.1063/1.1401810.

[168] W. Kreider. Gas-Vapor Bubble Dynamics in Therapeutic Ultrasound, 2008.

[169] A. Prosperetti, L. A. Crum, and K. W. Commander. Nonlinear Bubble Dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 83(2), 1988. doi : 10.1146/annurev.fluid.29.1.201.

[170] A. Zein, M. Hantke, and G. Warnecke. Arterial fluid mechanics modeling with the stabilized space – time fluid – structure interaction technique. *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 73(2) :172–203, 2013. doi : 10.1002/fld.

[171] R. Saurel, F. Petitpas, and R. Abgrall. *Modelling phase transition in metastable liquids : application to cavitating and flashing flows*, volume 607. Cambridge University Press, 2008. doi : 10.1017/S0022112008002061.

[172] P. Yue, J. J. Feng, C. Liu, and J. Shen. A diffuse-interface method for simulating two-phase flows of complex fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 515 :293–317, 2004. doi : 10.1017/S0022112004000370.

[173] A. Onuki. Dynamic van der Waals theory of two-phase fluids in heat flow. *Physical Review Letters*, 94(5) :23–26, 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.94.054501.

[174] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature materials*, 9(3) : 193–204, 2010. doi : 10.1038/nmat2630.

[175] P. Chakravarty, W. Qian, M. A. El-Sayed, and M. R. Prausnitz. Delivery of molecules into cells using carbon nanoparticles activated by femtosecond laser pulses. *Nature nanotechnology*, 5(8) :607–611, 2010. doi : 10.1038/nnano.2010.126.

[176] A. Schroeder, D. a. Heller, M. M. Winslow, J. E. Dahlman, G. W. Pratt, R. Langer, T. Jacks, and D. G. Anderson. Treating metastatic cancer with nanotechnology. *Nature Reviews Cancer*, 12(1) :39–50, 2011. doi : 10.1038/nrc3180.

[177] M. Schomaker, D. Heinemann, S. Kalies, S. Willenbrock, S. Wagner, I. Nolte, T. Ripken, H. Escobar, H. Meyer, and A. Heisterkamp. Characterization of nanoparticle mediated laser transfection by femtosecond laser pulses for applications in molecular medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 13(1) :10, 2015. doi : 10.1186/s12951-014-0057-1.

[178] D. Peer, J. M. Karp, S. Hong, O. C. Farokhzad, R. Margalit, and R. Langer. Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. *Nature nanotechnology*, 2(12) : 751–760, 2007. doi : 10.1038/nnano.2007.387.

[179] G. De Fabritiis, R. Delgado-Buscalioni, and P. V. Coveney. Multiscale Modeling of Liquids with Molecular Specificity. *Physical Review Letters*, 97(13) :134501, sep 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.134501.

[180] O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, M. Lee, and a. Ben-Yakar. Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(18) :185501, 2008. doi : 10.1088/0022-3727/41/18/185501.

[181] S. K. Sundaram and E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature materials*, 1(4) :217–224, 2002. doi : 10.1038/nmat767.

[182] R. Schreiber, J. Do, E.-M. Roller, T. Zhang, V. J. Schüller, P. C. Nickels, J. Feldmann, and T. Liedl. Hierarchical assembly of metal nanoparticles, quantum dots and organic dyes using DNA origami scaffolds. *Nature nanotechnology*, 9(1) :74–78, 2013. doi : 10.1038/nnano.2013.253.

[183] A. Kuzyk, R. Schreiber, H. Zhang, A. O. Govorov, T. Liedl, and N. Liu. Reconfigurable 3D plasmonic metamolecules. *Nature Materials*, 13(9) :862–866, 2014. doi : 10.1038/nmat4031.

[184] E. Y. Lukianova-Hleb, X. Ren, R. R. Sawant, X. Wu, V. P. Torchilin, and D. O. Lapotko. On-demand intracellular amplification of chemoradiation with cancer-specific plasmonic nanobubbles. *Nature medicine*, 20(7) :778–84, 2014. doi : 10.1038/nm.3484.

[185] H. G. Weller and G. Tabor. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. *Computers in Physics*, 12(6) :620–631, 1998. doi : 10.1063/1.168744.

[186] S. Anisimov, B. Kapeliovich, and T. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 66 :375–377, 1974.

[187] A. Vogel, W. Lauterborn, and R. Timm. Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 206 :299–338, 1989.

[188] Y. T. Lee and R. M. More. An electron conductivity model for dense plasmas. *Physics of Fluids*, 27(5) :1273, 1984. doi : 10.1063/1.864744.

[189] H. Date, K. L. Sutherland, H. Hasegawa, and M. Shimozuma. Ionization and excitation collision processes of electrons in liquid water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265(2) : 515–520, 2007. doi : 10.1016/j.nimb.2007.09.039.

[190] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics, 3rd ed.* Wiley, 1999.

[191] Mermin and Ashcroft. *Solid State Physics*. Hartcourt College, 1976.

[192] P. Grua, J. Morreeuw, H. Bercegol, G. Jonusauskas, and F. Vallée. Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses. *Physical Review B*, 68(2) :1–12, 2003. doi : 10.1103/PhysRevB.68.035424.

[193] I. Chowdhury and X. Xu. Heat transfer in femtosecond laser processing of metal. *Numerical Heat Transfer : Part A : Applications*, 44(2003) :219–232, 2003. doi : 10.1080/10407780390210224.

[194] A. N. Smith and P. M. Norris. Influence of intraband transitions on the electron thermoreflectance response of metals. *Applied Physics Letters*, 78(9) :1240–1242, 2001. doi : 10.1063/1.1351523.

[195] L. Guo, S. L. Hodson, T. S. Fisher, and X. Xu. Heat Transfer Across Metal-Dielectric Interfaces During Ultrafast-Laser Heating. *Journal of Heat Transfer*, 134(4) :042402, 2012. doi : 10.1115/1.4005255.

[196] T. Q. Qiu and C. L. Tien. Heat Transfer Mechanisms During Short-Pulse Laser Heating of Metals. *Journal of Heat Transfer*, 115(4) :835, 1993. doi : 10.1115/1.2911377.

[197] S. Chapman. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, 1962.

[198] A. Vogel, J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D. Hammer, G. D. Noojin, B. A. Rockwell, and R. Birngruber. Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales. *Applied Physics B*, 68(2) :271–280, feb 1999. doi : 10.1007/s003400050617.

[199] J. Lombard, T. Biben, and S. Merabia. Ballistic heat transport in laser generated nano-bubbles. *Nanoscale*, 2016. doi : 10.1039/C6NR02144A.

[200] T. Theofanous, L. Biasi, H. Isbin, and H. Fauske. A theoretical study on bubble growth in constant and time-dependent pressure fields. *Chemical Engineering Science*, 24(5) : 885–897, 1969. doi : 10.1016/0009-2509(69)85008-6.

[201] S. G. Johnson. The NLopt non-linear-optimization package.

[202] M. J. D. Powell. A direct search optimization method that models the objective and constraint functions by linear interpolation. In S. Gomez and J. Hennart, editors, *Advances in Optimization and Numerical Analysis*, pages 51–67. Kluwer Academic : Dordrecht, 1994.

ANNEXE A SUPPLEMENTARY INFORMATION

Cette annexe est la retranscription du Supplementary Information de l'article présenté au chapitre 3 :

Multiscale Modeling of Plasmonic Enhanced Energy Transfer and Cavitation around Laser-Excited Nanoparticles.

Adrien Dagallier[a], Etienne Boulais[a,b], Christos Boutopoulos[a,c] , Rémi Lachaine[a] and Michel Meunier[a]

[a] Laser Processing and Plasmonics Laboratory, Department of Engineering Physics, Polytechnique Montréal, Montreal, Quebec, H3C 3A7, Canada

[b] Laboratory of Biosensors and Nanomachines, Department of Chemistry, Université de Montréal, Montreal, Quebec, H3T 1J4, Canada

[c] SUPA, School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, North Haugh, St. Andrews, KY16 9SS, UK

A.1 3D model details

The model used to compute the 3D energy deposition is based on the one published by Boulais et al. [23]. Although it can be applied to any metal, we consider in the following that the nanostructure is made of gold. The electromagnetic field **E** is calculated using the Helmholtz equation (1). The electromagnetic wave excites oscillations of the quasi-free electrons in the gold nanostructure, causing both absorption in the particle (Q_{EM}) and redistribution of the incident field in a nanoscale region close to the particle [12]. Owing to the very different heat capacities of the quasi-free electrons and the gold ions, the particle is seen as being composed of a system of electrons and a lattice, following a Two-temperature model [63], with temperatures T_e and T_{NP} (equations (5,6)). The extreme laser intensity close to

the particle induces the ionization of a small volume of water and formation of a nanoscale plasma [36], which electronic density and energy density are modeled via equations (2,3)). Water is assume to behave as an amorphous semiconductor with a 6.5 eV gap [42, 77], with a valence and a conduction band. Photoionization through tunnel and multiphoton ionization [83] (S_{photo}) excites electrons from the former to the latter. Excited electrons absorb energy through inverse Brehmsstrahlung [42] (Q_{EM}) and can collide with neighboring water molecules, promoting electrons in the valence band to the conduction band through an avalanche ionization process [87] (S_{coll}). Collisions with ions [94, 95] (Q_{ei}) as well as radiative losses [95] (Q_{rad}) and recombination [42] (S_{rec}) complete the possible loss mechanisms. The transient plasma density significantly alters the dielectric permittivity ϵ_r, strongly coupling the plasma equations (2,3) with Helmholtz equation (1).

Both the plasma and the particle transfer heat to the water, inducing a temperature rise that is modeled using a classical heat equation. The thermodynamic transition is assumed to be isochoric, due to the pulse widths being shorter than the water molecules collision time [42].

The equations are presented in Table A.1, the numerous terms in these equations are detailed in Table A.2. The equations are solved with the finite-element method using the Comsol software (Comsol, Inc., Burlington). The time-stepping algorithm used was the Generalized-α solver.

Table A.1 – Equations for the 3D modeling of the energy deposition following the laser pulse

$\mathbf{E}$	Complex electromagnetic field	$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \epsilon_r \mathbf{E} = 0$	(1)
n_e	Plasma electronic density	$\dot{n}_e + \nabla \cdot j^n = S_{photo} + S_{coll} + S_{rec}$	(2)
u	Plasma energy density	$\dot{u} + \nabla \cdot j^q = Q_{EM} - Q_{ei} - Q_{rad} - \tilde{\Delta} \times S_{coll}$	(3)
T_e	Temperature of the particle quasi-free electrons	$C_e \rho_e \dot{T}_e - \nabla \cdot (k_e \nabla T_e) = Q_{EM} - \Gamma(T_e - T_{NP})$	(4)

T_{NP}	Temperature of the particle	$\begin{cases} C_{NP}\rho_{NP}\dot{T}_{NP} - \nabla\cdot(k_{NP}\nabla T_{NP}) &= -\Gamma(T_e - T_{NP}) \\ \mathbf{n}\cdot(C_{NP}\nabla T_{NP}) &= g(T_w - T_{NP}) \end{cases}$	(5)
T_w	Water temperature, isochoric heating	$\begin{cases} C_w\rho_\infty\dot{T}_w - \nabla\cdot(k_w\nabla T_w) &= Q_{ei} + (\tilde{\Delta} + \frac{u}{n_e})\times S_{rec} \\ \mathbf{n}\cdot(C_w\nabla T_w) &= -g(T_w - T_{NP}) \end{cases}$	(6)

Table A.2 – Parameters used for the 3D simulation of the interaction of a gold nanoparticle and an ultrafast laser.

$\mathbf{n}$	Normal unit vector	
ϵ_r	Complex permittivity, SiO_2	4.2
ϵ_r	Complex permittivity, gold	from
ϵ_r	Complex permittivity, water	$\left[n_w^2 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2+\nu_e^2}\right] - i\left[\frac{\omega_p^2\omega\nu_e}{\omega^4+\omega^2\nu_e^2}\right]$
n_w	Water refractive index at 800(400) nm	1.328(1.343)
E_{laser}	Incident laser electromagnetic field	$E_t\ \exp(-in_wk_0x)\vec{z}$
E_t	Norm of the electromagnetic field	$\sqrt{\frac{2I_0}{n_wc\epsilon_0}}\exp(-4ln(2)(\frac{t-1.5\,fwhm}{fwhm})^2)$
$fwhm$	Laser pulse full width at half maximum	Defined by user
I_0	Intensity of the laser field	$\frac{F}{fwhm}\sqrt{\frac{4ln(2)}{\pi}}$
F	Laser fluence	Defined by user
λ	Irradiation wavelength	Defined by user
ω	Irradiation pulsation	$\frac{2\pi c}{\lambda}$
c	Velocity of light in vacuum	299,792.458 m/s
m_e	Mass of the electron	$9.1094\,10^{-31}$ kg
k_B	Boltzmann constant	$1.3806\,10^{-23}$ J/kg
$\hbar$	Planck constant	$1.0546\,10^{-34}$ J.s
e	Elementary charge	$1.6022\,10^{-19}$ C

ϵ_0	Vacuum permittivity	$8.8542\,10^{-12}$ F/m
S_{photo}	Photoionization rate, from Keldysh theory [83] : $\frac{2\omega}{9\pi}(n_0-n_e)\left(\frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma}\frac{m_{eq}\omega}{\hbar}\right)^{3/2}\times Q(\gamma,\frac{\tilde{\Delta}}{\hbar\omega})$ $\times\exp\left(-\pi\left\langle\frac{\tilde{\Delta}}{\hbar\omega}+1\right\rangle\frac{K\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)-E\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)}{E\left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)}\right)$ With $\langle x\rangle$ = integer part of x	
$Q(\gamma,x)$	$\sqrt{\frac{\pi}{2K\left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)}}\times\sum_{l=0}^{\infty}\phi\left(\sqrt{\frac{\pi^2(2\langle x+1\rangle-2x+1)}{2E\left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)K\left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)}}\right)$ $\times\exp\left(-\pi l\frac{K\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)-E\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)}{E\left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)}\right)$	
$E(x)$	Elliptic integral of the first kind	$E(x)=\int_0^1\frac{\sqrt{1-\theta^2x^2}}{\sqrt{1-\theta^2}}\mathrm{d}\theta$
$K(x)$	Elliptic integral of the second kind	$K(x)=\int_0^1\frac{\mathrm{d}\theta}{\sqrt{1-\theta^2x^2}\sqrt{1-\theta^2}}$
$\phi(x)$	Dawson probability integral	$\phi(x)=\int_0^x\sqrt{y^2-x^2}\mathrm{d}y$
γ	Keldysh parameter	$\frac{\omega}{e}\sqrt{\frac{m_{eq}\Delta}{\lvert\mathbf{E}\rvert^2}}$
Δ	Ionization potential [42]	6.5 eV
m_{eq}	Exciton (electron-hole) mass	$\frac{1}{m_{eq}}=\frac{1}{m_e}+\frac{1}{m_h}\simeq\frac{2}{m_e}$
$\tilde{\Delta}$	Effective ionization potential [83]	$\frac{2}{\pi}\Delta\frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma}E\left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)$
S_{rec}	Recombination rate [42]	τn_e^2
τ	Plasma recombination constant [42, 73]	$2\,10^{-9}$ cm^{3}s^{-1}

j^n	Electron current density	$D_e \nabla n_e$
D_e	Electron density diffusion coefficient	$\frac{k_B T_p}{m_e(\nu_{ei}+\nu_{en})}$
T_p	Plasma temperature [87]	$\frac{1}{3}\frac{m_e v_e^2}{k_B}$
ν_{ei}	Plasma collision frequency with ions [188]	$\min\left\{\sqrt{\frac{\omega_p^2}{6}}, \frac{n_e e^4 \Lambda}{3\epsilon_0^2\sqrt{m_e(2\pi k_B T_p)^3}}\right\}$
ν_{en}	Plasma collision frequency with neutral species [87, 95]	$\min\left\{n_a \sigma_a v_e, \frac{1}{2} v_e (\frac{4\pi}{3} n_a)^{1/3}\right\}$
n_a	Density of neutral species	$\frac{n_0}{2} - \frac{n_e}{2}$
n_0	Valence electron density (water) [42]	$6.68\,10^{22}$ cm^{-3}
σ_a	Collision cross-section with neutral species [189]	$2\,10^{-19}$ m^2
v_e	Mean electron velocity (Maxwell distribution)	$\sqrt{\frac{2u}{m_e n_e}}$
ω_p	Plasma frequency [190]	$\sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$
Λ	Coulomb logarithm [188]	$\max\left\{2, \frac{1}{2}\log\left(1+\left(\frac{b_{max}}{b_{min}}\right)^2\right)\right\}$
b_{max}	Maximal impact factor [188]	$\left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 k_B \sqrt{T_p^2+T_F^2}} + \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 k_B T_w}\right)^{-1}$
b_{min}	Minimal impact factor [95, 188]	$\max\left\{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v_e^2}, \frac{\pi\hbar}{m_e v_e}\right\}$
T_F	Fermi temperature [191]	$\frac{\hbar}{2m_e k_B}(3\pi^2 n_e)^{2/3}$
S_{coll}	Collision ionization rate [87]	$n_e \nu_c$
ν_c	Collision ionization frequency [87] :	$\max\left\{0, n_a \sigma_c v_e \left((7.5\beta-1)\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\exp(-1/\beta) + (3.75\beta^2-3\beta+1)(1-erf(1/\sqrt{\beta}))\right)\right\}$
σ_c	Collision ionization cross-section [92]	$8.97\,10^{-22}$ m^2
β	Normalized kinetic energy [87]	$\frac{3}{2}\frac{k_B T_p}{\tilde{\Delta}}$
Q_{ei}	Electron-ion energetic coupling [94, 95]	$3k_B\frac{m_e}{m_{molec}} n_e \nu_e (T_p - T_w)$

m_{molec}	Mass of one water molecule	$2.99\,10^{-26}$ kg
Q_{rad}	Radiative losses [94]	$\frac{e^2(k_B T_p)^2}{\pi\epsilon_0\sqrt{3}\hbar m_e c^3} n_e \nu_e$
ν_e	Total collision frequency	$\nu_{ei} + \nu_{en}$
j^q	Energy density flux	$D_u \nabla u$
D_u	Plasma energy diffusion coefficient	$\frac{5}{3} D_e$
Q_{EM}	Electromagnetic losses [190]	$\frac{1}{2} Re\{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \rangle\}$
$\mathbf{J}$	Current density [95, 189, 191]	$\sigma_{cond}\mathbf{E}$
σ_{cond}	Electrical conductivity [95, 189, 191]	$\frac{n_e e^2}{m_e v_e} \frac{1}{1 - i\omega/\nu_e}$
ρ_∞	Constant water density	998.2 kg/m^3
C_w	Water heat capacity at constant volume	$f(T_w)$, from IAPWS [146] and SESAME [147]
k_w	Water heat conductivity	$f(T_w)$, from IAPWS [146]
g	Heat transfer coefficient at the gold-water interface	$101.2\,10^6$ W/m^2/K, from optimization
ρ_{NP}	Particle density (given for gold)	19,300 kg/m^3
C_{NP}	Particle heat capacity (given for gold [180])	$109.579 + 0.128 T_{NP} - 3.4\,10^{-4} T_{NP}^2 + 5.24\,10^{-7} T_{NP}^3 - 3.93\,10^{-10} T_{NP}^4 + 1.17\,10^{-13} T_{NP}^5$ W/kg/K for T_{NP}<1337 K, constant above 1337 K
k_{NP}	Particle thermal conductivity (gold)	$330.6431 - 0.02536626 T_{NP} - 3.4\,10^{-4} T_{NP}^2 + 5.24\,10^{-7} T_{NP}^3 - 3.93\,10^{-10} T_{NP}^4 + 1.17\,10^{-13} T_{NP}^5$ J/kg/K for T_{NP}<1337 K, constant above 1337 K
Γ	Electron-phonon coupling [192]	$2.5\,10^{16}$ W/m^3/K
k_e	Electron heat conductivity in gold [193]	2000 W/m/K
ρ_e	Electron density in gold [62, 194, 195]	10 kg/m^3

C_e	Electron heat capacity in gold [62, 180, 194–196]	$T_e \times 7[\mathrm{J/kg/K^2}]$

The energy deposition is then extracted from the previous calculations. In the particle, the energy deposition is the integral of the electromagnetic rate of work Q_{EM} : $E_{dep,NP} = \int \iiint_{NP} Q_{EM} \mathrm{d}V\mathrm{d}t$. The energy deposited in the plasma is the sum of the energy absorbed through inverse Brehmsstrahlung Q_{EM} and the energy absorbed from photoionization, yielding $E_{dep,pl} = \int \iiint_{water} (Q_{EM} + \tilde{\Delta} \times S_{photo}) \mathrm{d}V\mathrm{d}t$.

A.2 Cavitation

The second step of our framework concerns the cavitation onset, that is to say the link between the 1 - 10 ps energy deposition in the nanostructure-water system and the 100 ps – 100 ns bubble evolution.

In this sub-model, we calculate the energy deposited in the water-nanostructure system, find the energy that dissipates in the shockwave and is therefore not transferred to the bubble and determine the thermodynamic variables necessary for the bubble dynamics, namely the initial bubble radius, wall velocity, bubble density, bubble energy and particle temperature.

In the particle, the energy deposition is simply the integral of the electromagnetic rate of work $E_{dep,NP} = \int \iiint_{NP} Q_{EM} \mathrm{d}V\mathrm{d}t$. The energy deposited in the plasma is the sum of the energy absorbed through inverse Brehmsstrahlung Q_{EM} and the energy absorbed from photoionization, yielding $E_{dep,pl} = \int \iiint_{water} (Q_{EM} + \tilde{\Delta} \times S_{photo}) \mathrm{d}V\mathrm{d}t$.

These two energy sources operate on different timescales and at different locations around the particle : conduction heats a layer around the structure while plasma heats up the fluid in the near-field region, which changes with the wavelength, light polarization or particle geometry. They are therefore considered separately.

There are two limiting cases : when $E_{dep,NP} << E_{dep,pl}$, and when $E_{dep,NP} >> E_{dep,pl}$. A representative modeling lies between these two regimes, symbolized by the arrows in Fi-

gure A.1a. This mathematically translates in a weighted average of the thermodynamic and kinetic properties of the two heated volumes. In the following, we will therefore calculate these properties in the two limiting cases and then describe how the real case is recovered from the two limits.

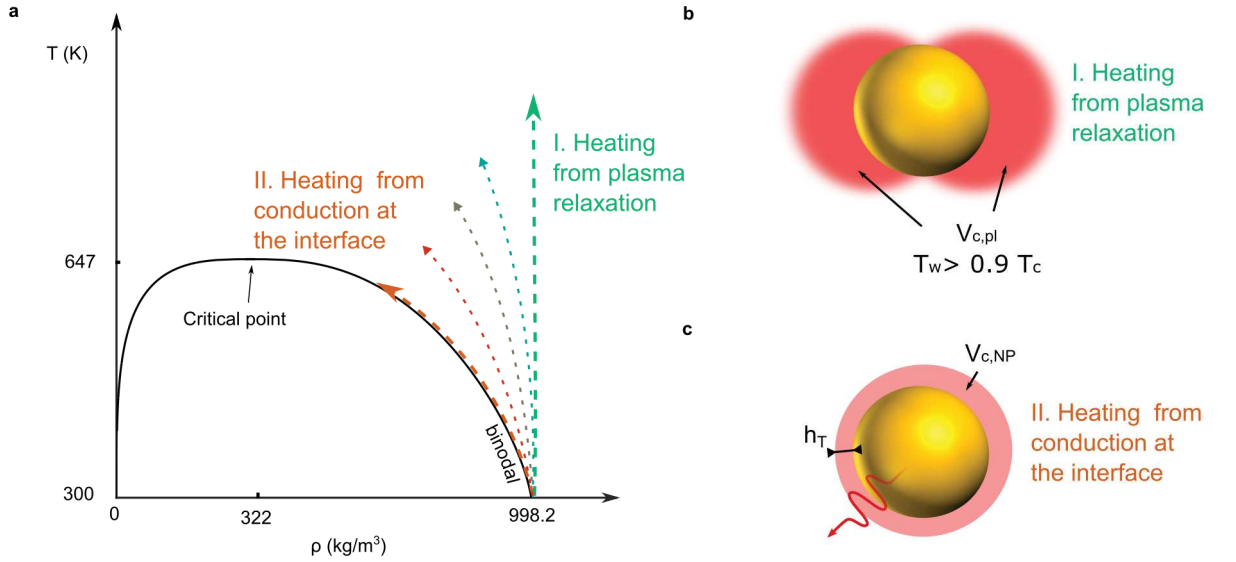


Figure A.1 Determination of the initial thermodynamic variables. (a) Trajectories in water phase diagram for various ratios of the energy deposition in the plasma and in the nanoparticle. Plasma heating translates in an isochoric transition (vertical line), whereas conduction-only heat transfer is assumed to follow the binodal. (b) Plasma-mediated isochoric heating. (c) Conductive heat transfer along the binodal

A.2.1 First case : Heating from plasma relaxation ($E_{dep,NP} << E_{dep,pl}$)

In the first case, an isochoric heating takes place. Water temperature rises extremely fast ($\simeq$1-10 ps) and very locally, generating strong stress confinement and large amplitude shockwaves. The characteristic variable that we consider is a critical volume V_c where the temperature is above 0.9 T_c, with $T_c = 647.096$ K the critical temperature of water (FigureA.1b). Since the transformation is isochoric, the density ρ_{pl} in that volume is ρ_∞ and its mass $m_{pl} = \rho_{pl} V_{c,pl}$. Knowing T_{pl} and ρ_{pl}, we can deduce the pressure $p_{pl} = f(T_{pl}, \rho_{pl})$ from IAPWS [146] and SESAME [147] equation of state. From there, Rankine-Hugoniot relations yields the velocity of the particles in the wake of the shockwave, which is usually associated to the initial bubble wall velocity [144, 155].

If p_{pl} is the shockwave pressure and v_{Spl} its velocity, Rankine-Hugoniot equation reads :

$v_{Spl} \times (10^{(v_{Spl}-c_{s0})/c_2} - 1) = \frac{p_{pl}-p_\infty}{\rho_\infty c_1}$, where c_{s0}=1484 m/s is the velocity of the sound at (ρ_∞, p_∞) and c_1=5190 m/s and c_2=25306 m/s are two empirical constants [144, 155].

A.2.2 Second case : Heating from conduction at the interface ($E_{dep,NP} >> E_{dep,pl}$)

In the second case, a thin shell of water around the particle is heated along the binodal. This energy transfer being much slower than the energy deposition in the plasma (the electronic and lattice temperature equilibrate after ≃50 ps, the equilibrium with the temperature of the water is reached after ≃500 ps), the initial 3D simulation can only account for the energy absorption by the particle quasi-free-electrons. We therefore need to calculate separately the evolution of the electronic, lattice and water temperatures in and around the particle, respectively. The two former are computed with the very same TTM as in the 3D model (equations (7,8)). The last equation is written for the entropy of the liquid shell S_w around the particle. Since the water volume is on the binodal, S_w uniquely defines a temperature T_w as well as a density ρ_w via the IAPWS equation of state [146]. Note that the thickness of the shell h_T as well as the g factor in equations (8,9) are parameters given by the optimization.

Table A.3 – Equations for the conductive heat transfer.

T_e	Temperature of the gold quasi-free electrons	$C_e\rho_e\dot{T}_e = -\Gamma(T_e - T_{NP})$	(7)
T_{NP}	Nanoparticle temperature	$C_{NP}\rho_{NP}\dot{T}_{NP} = \Gamma(T_e - T_{NP} + \frac{3}{R_{NP}}g(T_w - T_{NP}))$	(8)
S_w	Water entropy, heating along the binodal	$m_{h_T}T_w\dot{S}_w = -4\pi R_{NP}^2 g\frac{\rho_w}{\rho_\infty}(T_w - T_{NP})$	(9)

In equation (9), $m_{h_T} = \rho_\infty V_{c,NP}$ is the mass of heated water in the shell and $V_{c,NP} = 4\pi/3((R_{NP}+h_T)^3 - R_{NP}^3)$ is the volume of the heated layer. The equation system in Table A.3 is solved with Matlab's ode45 solver, with relative and absolute tolerances of 10^{-4}.

The initial water and gold temperature are taken as T_∞, water initial density is ρ_∞. The initial electronic temperature $T_{e,ini}$ is computed via $\int_{T_\infty}^{T_{e,ini}} \rho_e C_e \mathrm{d}T_e = E_{dep,NP}$. This means that we assume the energy deposition is much faster than the characteristic interaction time of the electrons and the lattice.

The $\frac{\rho_w}{\rho_\infty}$ ratio in (9) comes from the kinetic theory of gases [197]. It scales the energy transfer with the density and eventually cuts it out nearly completely, a behavior observed for instance in molecular dynamics [37] or with small angle X-ray scattering [152]. This last comment naturally defines the integration time range : the simulations stops when $t = min(\tau_g, \tau_{diffusion})$, where $\tau_g = (\rho_{NP} C_{NP})/3gR_{NP}$ and $\tau_{diffusion} = \rho_\infty C_w / k_w h_T^2$. The former is the characteristic time of heat transfer between the particle and the surrounding water, the latter is the time it takes for heat to diffuse on a h_T distance.

If T_e and T_{NP} are still different, resolution of equations (7) and (8) is continued until the equilibrium is reached, assuming no heat transfer with the water. This final particle temperature serves as an initial condition for the bubble dynamics model.

Knowing the density and the temperature in the water shell, we get the velocity of the conduction-mediated bubble v_{NP} by going through the very same steps as in the previous section. The energy transferred to the water can then be recovered by integration of the heat flux between the particle and the water layer : $E_{NP \to water} = \int -4\pi R_{NP}^2 \, g \, \frac{\rho_w}{\rho_\infty} (T_w - T_{NP}) \mathrm{d}t$.

A.2.3 Third case : Intermediate case ($E_{dep,NP} \simeq E_{dep,pl}$)

In this case, energy is transferred to water by both the nanoplasma and the nanostructure. The initial values of the variables for the bubble dynamics are therefore computed as a weighted average between the plasma and temperature variables from the two previous sections.

- The total initial volume is simply $Vol_{ini} = V_{c,pl} + V_{c,NP}$, the volume above 0.9 T_c plus the volume of the shell of thickness h_T. This gives an initial bubble radius of $R_{ini} = (R_{NP}^3 + 3/4\pi Vol_{ini})^{1/3}$
- The initial density is $\rho_{ini} = \dfrac{m_{h_T} + m_{pl}}{Vol_{ini}}$
- The initial bubble wall velocity is $v_{ini} = \dfrac{m_{h_T} v_{NP} + \rho_{pl} m_{pl} v_{pl}}{\rho_{ini} Vol_{ini}}$
- The initial bubble energy requires one last step : to account for the energy that

leaves in the pressure wave, we use a law that depends on the energy density, q : $X(q) = \frac{1}{1+\exp(4ln(3)/\Delta q \, \log_{10} \frac{q_0}{q})}$, where q_0 and Δq are determined in the optimization process, $q_0 = 2.95\,10^9$ J/m^3 is the inflexion point of the curve and $\Delta q = 1.52$ is defined as the logarithmic width $(log_{10}\, q_{90} - log_{10}\, q_{10})$ the distance between the points for which $X(q_{10}) = 10\%$ and $X(q_{90}) = 90\%$. The resulting curve is shown in Figure3.3 of the main text. The functional form of this pressure wave was kept to a really simple one due to the lack of available data [198].

For the plasma heating, $q_{pl} = E_{dep,pl}/V_c$, and $X_{pl} = X(q_{pl})$. Similarly for the conduction heating, $q = \frac{E_{NP\to w}}{(4\pi/3(R_{NP}+h_T)^3 - R_{NP}^3)}$ and X_{NP} as $X(q_{NP})$. Then the initial bubble energy is $E_{B,ini} = (1 - X_{pl})E_{dep,pl} + (1 - X_{NP})E_{NP\to w}$.

A.3 Bubble Dynamics

Once the initial conditions are determined, the bubble dynamics is computed with a system of coupled ordinary differential equations. The radius of the bubble is calculated using the Gilmore equation (10). A heat and mass transfer equation is used to calculate the evolution of the bubble energy, accounting for heat transfer at the bubble-water and NP-water interfaces (Q_{inter},Q_{NP-w}) and mass transfer at the bubble-water interface (Q_{mass}) (equation (13)), viscous losses (Q_{visc}), the work of pressure (W_p) and surface tension ($Q_{tension}$) (equation (11)). Two thin layers on each side of the bubble wall are used to model the heat transfer. The temperature gradient is assumed to be linear in these regions [46], resulting in a bubble temperature T_B, a temperature at the interface T_{wall} (equation (12)) and the temperature far away from the bubble T_∞. Only conductive heat transfer was taken into account at both NP-vapor and vapor-liquid interfaces. Although significant in some cases, ballistic heat transfer has been shown to be negligible for the bubbles sizes and irradiation conditions used in this work, and was therefore not considered [199]. Heat transfer at the gold-vapor interface is taken into account (equation (14)). Unless explicitly mentioned otherwise, all the terms regarding the heat and mass transfer at the interface are taken from the work of Kreider et al. [46].

Table A.4 – Equations for the bubble dynamics.

R	Radius of the bubble	$(1-\frac{\dot{R}}{C})R\ddot{R}+(1-\frac{\dot{R}}{3C})\dot{R}^2=(1+\frac{\dot{R}}{C})H+(1-\frac{\dot{R}}{C})\frac{R}{C}\dot{H}$	(10)
E_B	Bubble energy	$\dot{E}_B = W_p + Q_{inter} + Q_{mass} + Q_{visc} + Q_{tension} + Q_{NP-w}$	(11)
T_{wall}	Liquid water temperature at the bubble wall	$4\pi R^2\left[k_B\frac{T_{wall}-T_B}{\alpha_{\delta i}\times\delta_i} - k_{wall}\frac{T_\infty - T_{wall}}{\alpha_{\delta e}\times\delta_e}\right] + Q_{mass} = 0$	(12)
n	Number of water molecules in the bubble	$\dot{n} = \phi_{flux}$	(13)
T_{NP}	Particle temperature	$C_{NP}\rho_{NP}\dot{T}_{NP} = \frac{3g}{R}\frac{\rho_B}{\rho_0}(T_B - T_{NP})$	(14)

Table A.5 – Parameters for the bubble dynamics simulation.

H	Enthalpy of liquid water	$f(p_{wall}, T_{wall})$, from IAPWS [146]
C	Speed of sound at the bubble wall	$f(p_{wall}, T_{wall})$, from IAPWS [146]
ρ_{wall}	Water density at the bubble wall	$f(p_{wall}, T_{wall})$, from IAPWS [146]
p_{wall}	Pressure of liquid water at the bubble wall	$p_B - \alpha_{visc}\mu\frac{\dot{R}}{R} - \alpha_{tension}\frac{\sigma}{R}$
ρ_B	Density of water inside the bubble	$\frac{nM}{\frac{4\pi}{3}(R^3 - R_{NP}^3)}$
R_{NP}	Radius of the nanoparticle	defined by user
ρ_∞	Water density far away from the bubble	998.2 kg/m^3
p_∞	Pressure far away from the bubble	1 bar
T_∞	Temperature far away from the bubble	300 K
α_{visc}		3.94, from optimization
$\alpha_{tension}$		1.96, from optimization
$\alpha_{\delta i}$		5.61, from optimization
$\alpha_{\delta e}$		0.543, from optimization

α_{mass}		1.05, from optimization
σ	Surface tension	$f(T_{wall})$, from IAPWS [146]
μ	Viscosity at the bubble wall	$f(T_{wall})$, from IAPWS [146]
ϕ_{flux}	Flux of vapor inside the bubble	$4\pi R^2 \frac{\alpha_{mass}}{\sqrt{2\pi M \tilde{R} T_{wall}}}(p_{sat} - p_B)$
T_B	Temperature inside the bubble	$f(E_B, \rho_B)$, from IAPWS [146]
k_B	Water conductivity in the bubble	$f(T_B, \rho_B)$, from IAPWS [146]
k_{wall}	Liquid water conductivity at the bubble wall	$f(T_{wall}, \rho_{wall})$, from IAPWS [146]
δ_i	Thickness of the inner heat transfer layer	$\sqrt{\frac{k_B R}{C_B \rho_B \sqrt{p_B/\rho_\infty}}}$
δ_e	Thickness of the outer heat transfer layer	$\sqrt{\frac{k_{wall} R}{C_{wall} \rho_{wall} \sqrt{p_{wall}/\rho_\infty}}}$
ΔH_{Lat}	Latent heat of vaporization at the bubble wall	$f(T_{wall})$, from IAPWS [146]
C_B	Heat capacity at constant pressure inside the bubble	$f(T_B, \rho_B)$, from IAPWS [146]
C_{wall}	Heat capacity at constant pressure at the bubble wall	$f(T_{wall}, \rho_\infty)$, from IAPWS [146]
p_{sat}	Saturation pressure at T_{wall}	$f(T_{wall})$, from IAPWS [146]
W_p	Work of pressure	$-p_{wall} 4\pi R^2 \dot{R}$
Q_{inter}	Heat flux at the bubble wall	$4\pi R^2 k_{wall} \frac{T_\infty - T_{wall}}{\alpha_{\delta e} \times \delta e}$
Q_{mass}	Energy flux caused by mass transfer	$\dot{n} M \Delta H_{Lat}$
Q_{visc}	Viscous losses	$-4\alpha_{visc}\pi\mu R\dot{R}^2$
$Q_{tension}$	Work of surface tension	$-4\alpha_{tension}\pi\sigma R\dot{R}$
Q_{NP-w}	Heat transfer at the particle interface [41, 197]	$4\pi R_{NP}^2 g \frac{\rho_B}{\rho_\infty}(T_{NP} - T_\infty)$
g	Heat transfer coefficient at the gold-water interface	$101.2\,10^6$ W/K/m^2, from the optimization

ρ_{NP}	Particle density (given for gold)	19,300 kg/m^3
C_{NP}	Particle heat capacity (given for gold [180])	$109.579 + 0.128T_{NP} - 3.4\,10^{-4}T_{NP}^2 + 5.24\,10^{-7}T_{NP}^3 - 3.93\,10^{-10}T_{NP}^4 + 1.17\,10^{-13}T_{NP}^5$ W/kg/K for T_{NP}<1337 K, constant above 1337 K
M	Molar mass of water	18g/mol
m_{molec}	Mass of one water molecule	$2.99\,10^{-26}$ kg
$\tilde{R}$	Gas constant	8.3145 J/mol/K

The equation system of Table A.4 is solved with an implicit Backward Differentiation Formula solver with 10^{-4} relative and absolute tolerances. The initial conditions were determined in the previous section. The various coefficients involved in the equations are defined in Table A.5.

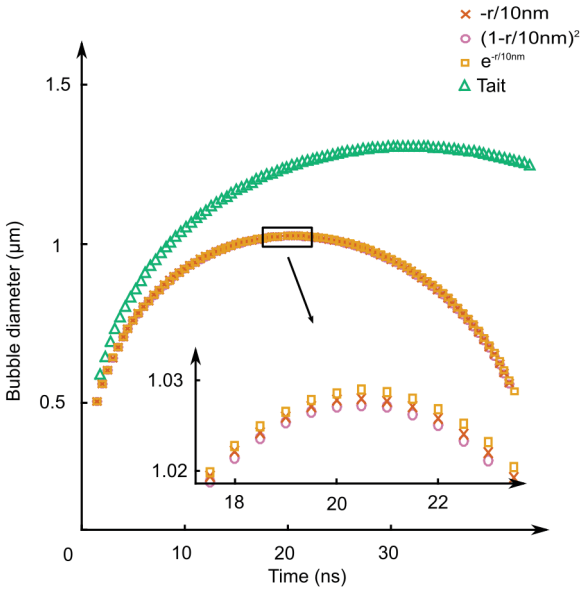


Figure A.2 Influence of the shape of the temperature profile chosen to calculate the enthalpy. Linear, exponential and quadratic profiles were tested and compared with the classical enthalpy given by Tait equation of state.

As mentioned in main text, we do not use the enthalpy derived from the Tait equation of

state [45], which assumes that the pressure is a function of the density only and independent of temperature. Since these thermal effects are important in our case, we used the enthalpy expression given by the IAPWS [146] equation of state. In consequence, instead of deriving the enthalpy like it is usually done in the context of the Gilmore equation,($H = \int -\nabla \frac{p}{\rho} \mathrm{d}r = \int \frac{-\mathrm{d}p}{\rho}$, with $p(\rho)$ given by the Tait equation of state), we consider the IAPWS functional form for the density in function of the pressure and temperature : $\rho = f(p, T)$, and a pressure and temperature profile close to the bubble wall. The integration is then conducted numerically. The choice of the profile is not obvious, since little is known of the actual thermodynamic pathways followed by liquid water close to the wall. Here, we used a linear transition, similar to what was done in the bubble dynamics Sub-Model [46] $T(R(t) + r) = T_{wall} + \frac{T_\infty - T_{wall}}{\delta} r$. We chose $\delta = 10$ nm, in agreement with the values of δ_e given by our optimization. The sensitivity of the enthalpy to δ is in addition very weak, and this parameter is therefore not critical.

To investigate the sensitivity of the final bubble diameter on the temperature profile, we tested a quadratic ($T(R + r) = T_\infty + (T_{wall} - T_\infty)(1 - r/\delta)^2$) profile instead of a linear profile and observed how the diameter and dynamics of the bubble were impacted by this modification [155, 200]. This did not significantly change final bubble diameter (FigureA.2). Using an exponential profile (replacing the $(1 - r/\delta)^2$ by $\exp(-r/\delta)$) did not significantly impact the final result either. Using a linear profile seems thus reasonable. However, using the IAPWS equation of state instead of Tait's significantly modifies the bubble diameter, which demonstrates the importance of thermal effects on the bubble dynamics in our case.

A.4 Global optimization procedure

We used the NLopt implementation [201] of the COBYLA gradient-free optimizer [202] to optimize our 9 parameters, based on the minimization of the sum of squared residual relative to the experimental data. This procedure is performed in parallel from 40 randomly selected distinct starting points in the search space. Every 50,000 iterations, the search-space is reduced, based on the optimal parameters of the top 100 solution. For each step of 50,000 iterations, the top 100 solutions fitnesses are displayed on FigureA.3. The best solution is

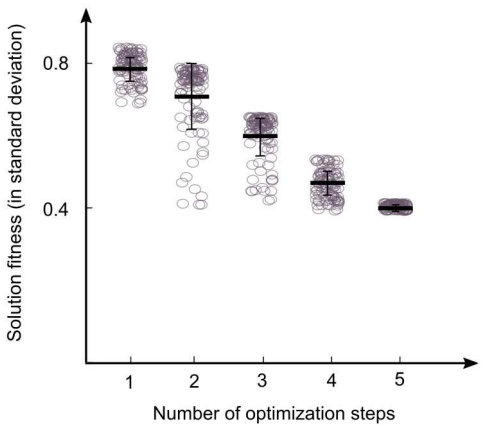


Figure A.3 Fitness of the top 100 solutions for successive optimization steps.

around 0.4 times the experimental standard deviation and is shown in Figure 3.3a of the main text.

The resulting optimized values shown in Figure 3.3b,c of the article are very close to those found in the literature. For instance, the surface tension $\alpha_{tension}\sigma/R$ and the linear viscous term $\alpha_{visc}\mu\dot{R}/R$ are within 5% of the value commonly reported in the literature (2 and 4 respectively [106]). The optimal value for the layer heated by conduction h_T (0.72 nm) is also in very good agreement with previously reported results of 0.5 – 2 nm, obtained from molecular dynamics and hydrodynamic simulations [37, 40]. Similarly, the coefficient of heat transfer at the gold-water interface, mass transfer at the bubble wall, g and α_{mass}, all lie relatively close to the values that are usually reported in the literature. In addition, the energy predicted to be transported in the shockwave agrees relatively well with experimental values acquired in slightly different conditions [198].

A.5 Experimental fluence thresholds for cavitation

Experimental data presented in Figure 3.4c are given in Table A.6,A.7.

Table A.6 – Experimental fluences for the cavitation threshold (mJ/cm^2)

	NP diameters (nm)						
Pulse widths	**81**	**109**	**123**	**151**	**175**	**195**	**213**
70 fs	191	137	119	77	79	80	107
500 fs	294	157	165	103	126	113	120
1 ps	342	174	182	126	141	134	142
2 ps	368	225	217	123	126	161	174
5 ps	294	256	241	182	157	282	210

Table A.7 – Experimental error bars for the cavitation threshold (mJ/cm^2)

	NP diameters (nm)						
Pulse widths	**81**	**109**	**123**	**151**	**175**	**195**	**213**
70 fs	13	5	10	7	8	11	27
500 fs	15	11	12	13	10	19	29
1 ps	15	12	12	10	11	21	21
2 ps	18	21	37	15	10	17	24
5 ps	15	23	44	12	11	12	27

A.6 Surface effects : behavior of small particles

As mentioned in the main text, we find a $d\,\alpha\,E^{1/3}$ dependency for bubbles bigger than 2 μm and a $d\,\alpha\,E^{1/2}$ one for smaller ones. In order to prove that the 1/2 coefficient is due to surface effects, we chose to artificially reduce the surface terms for surface tension and viscosity (FigureA.4), by an arbitrary factor of 100. The $E^{1/3}$ dependency can be recovered when reducing the viscosity and the surface tension, which demonstrates that surface effects are at the origin of the $d\,\alpha\,E^{1/2}$ relation for smaller bubbles.

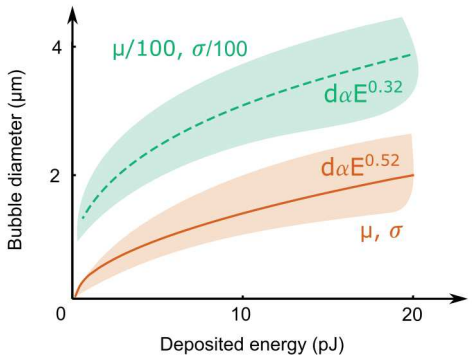


Figure A.4 Point cloud envelope and best fit for small bubbles for the normal model and for the model with viscosity and surface tension artificially reduced to a hundredth of their value.

A.7 Scattering imaging technique, numerical simulation

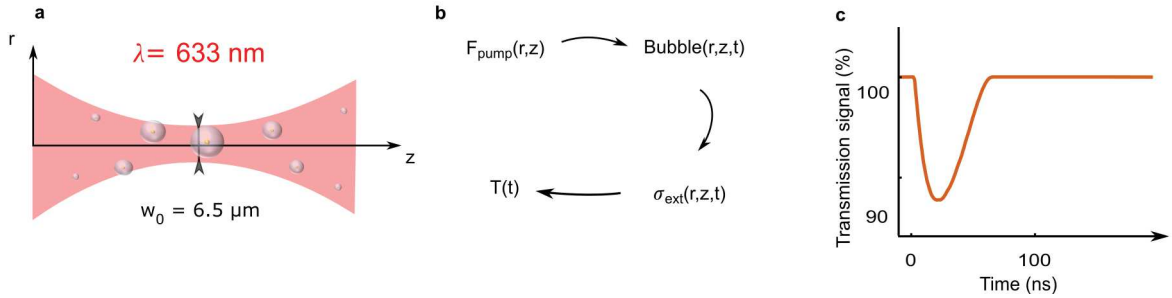


Figure A.5 Numerical reconstruction of the experimental probe scattering signal. (a) The Gaussian beam of the probe laser illuminates the solution. (b) The fluence of the pump laser is calculated at every point, leading to the calculation of the bubble dynamics and extinction cross-section of the bubbles. Final integration yields the transient transmission signal, shown in (c).

We simulated the experimental probe scattering signal using a parabolic beam propagation approximation and the experimental waist ($w_0 = 6.5\,\mu$m). Using a Rayleigh length of $z_R = 162\,\mu$m, and the expression for the Gaussian beam profile $w(z) = w_0\sqrt{1+(\frac{z}{z_R})^2}$, the fluence can be deduced : $F(r,z) = 2F_0(\frac{w_0}{w(z)})^2 \exp(-\frac{2r^2}{w(z)}^2)$, where F_0 is the average fluence. This z_R corresponds to the measured Rayleigh length of both pump and probe lasers. Given the particles geometry (78 nm SiO_2 core diameter – 28 nm Au shell) and the fluence, our multiscale framework calculates the bubble dynamics for every incident fluence. Assuming

that the bubble is a spherical shell of refractive index 1 around the NP, we compute the extinction cross-section via Mie theory at each point (r, z) as a function of time (t). We assume that the probe laser intensity in water (I) follows a Beer-Lambert law, with a resulting transmission $I(t) = I_0 \exp(-A(t))$, where A accounts for the particle concentration and the time and space dependent extinction cross-section : $A(t) = \frac{1}{4\pi R^2} \int_{-L}^{L} \int_{0}^{R} c_0 \sigma_{ext}(r, z, t) 2\pi r \mathrm{d}r \mathrm{d}z$. L and R are taken large enough so that a small variation does not affect the result (we used 300 μm and $1.5 \times w_0$). This methodology is summed up in Figure A.5b and results in a curve like the one presented in Figure A.5c. Note that the experimental asymmetry in the growth/collapse durations is recovered here. This asymmetry is due to the early participation and disappearance of the smaller, short-lived bubbles following the laser irradiation. A concentration of $2.7\,10^9$ NS/mL is taken, equal to the concentration used in experiments.

A.8 Plasma temperature and density near the cavitation threshold

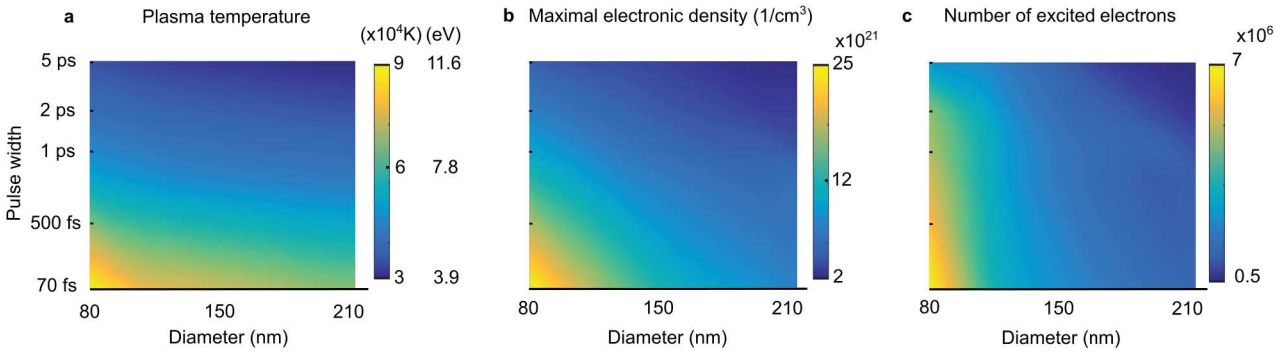


Figure A.6 Plasma composition for 1.04 μm bubbles. (a) Maximal plasma temperature. (b) Maximal electronic density. (c) Total number of excited electrons during the irradiation.

As illustrated in Figure A.6a, the maximal temperature reached in the plasma at the cavitation threshold is nearly almost constant independent with of the pulse width, despite the large gap between energy deposition in the plasma for smaller and bigger particles. In particular, the value for fs pulses lies quite near the 5/4 times the gap value hypothesized derived by [42]. Furthermore, the commonly used cavitation criterion that identifies the cavitation onset with a plasma density of 10^{21} cm^{-3} [42] seems inappropriate for cavitation

around nanoparticles. Indeed, Figure A.6b shows that the maximal density can reach up to more than one order of magnitude more, and that this density is not constant at all for all pulse widths and particle diameters. Figure A.6c further examplifies the role of the plasma for smaller particles, with more than ten times more electrons excited for particles below 100 nm compared with particles above 150 nm.

ANNEXE B LISTE DE PUBLICATIONS

- **Dagallier, A.**, Boulais, É., Boutopoulos, C., Lachaine, R. et Meunier, M. Multiscale modeling of plasmonic enhanced energy transfer and cavitation around laser-excited nanoparticles. *Submitted to Nature Nanotechnology, July 2016*

- Boutopoulos, C., **Dagallier, A.**, Sansone, M., Blanchard-Dionne, A.-P., Lecavalier-Huturbise, E., Boulais, É. et Meunier, M. Photon-induced generation and spatial control of extreme pressure at the nanoscale with a gold bowtie nano-antenna platform. *Submitted to Nanoscale, May 2016*

- Sadeghi S. M., **Dagallier A.**, Hatef A. et Meunier M., Collective modes in multipolar plasmonic lattices : control of interparticle-gap upward/ downward energy streams, *Journal of the Optical Society of America B*, 33 (6), 2016

- Hatef A., Darvish B., Burke A., **Dagallier A.**, et Meunier M., Computational characterization of plasma effects in ultrafast laser irradiation of spherical gold nanostructures for photothermal therapy, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49 105401, 2016

- Hatef A., Darvish B., Davletshin Y. R., **Dagallier A.**, Johnston W., Rioux D., Kumaradas C. et Meunier M., Analysis of Photoacoustic Response from Gold-Silver Alloy Nanoparticles Irradiated by Short Pulsed Laser in Water, *Journal of Physical Chemistry C*,119 (42), pp 24075-24080, 2015