

Titre: Caractérisation de la nanocavitation de nanoparticules
Title: plasmoniques irradiées hors-résonance par impulsions ultra-brèves

Auteur: Vi Tching de Lille
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: de Lille, V. T. (2018). Caractérisation de la nanocavitation de nanoparticules
Citation: plasmoniques irradiées hors-résonance par impulsions ultra-brèves [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/3261/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3261/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Michel Meunier
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE LA NANOCAVITATION DE NANOPARTICULES
PLASMONIQUES IRRADIÉES HORS-RÉSONANCE PAR IMPULSIONS
ULTRA-BRÈVES

VI TCHING DE LILLE
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 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DE LA NANOCAVITATION DE NANOPARTICULES
PLASMONIQUES IRRADIÉES HORS-RÉSONANCE PAR IMPULSIONS
ULTRA-BRÈVES

présenté par : DE LILLE Vi Tching

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. GODBOUT Nicolas, Ph. D., président

M. MEUNIER Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. KENA-COHEN Stéphane, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Michel Meunier, pour m'avoir aidé à réaliser un projet correspondant à mes intérêts : mêlant de la physique théorique et les applications biomédicales avec une expérience riche en laboratoire.

Un grand merci aux membres du laboratoire : André-Pierre Blanchard-Dionne et Adrien Dagallier pour leur soutien, Rémi Lachaine, David Rioux et Christos Boutopoulos qui m'ont consacré du temps même en dehors de Polytechnique. Merci à Sergiy Patskovsky et à Étienne Boulais pour leur humour, à Mengjiao Qi pour avoir illuminé mon bureau, un grand merci à Leonidas Agiotis pour sa motivation et sa perspicacité en laboratoire, à Wang Lu pour avoir synthétisé les nanoparticules utilisées dans ce mémoire, à Yves Drolet et Mikael Leduc pour les conseils avisés et finalement Jennyfer Zapata, Chiara Liberatore, Cécile Darviot, Nicolas Le Hir, et Audrey Nsamela pour être une aussi bonne équipe.

Pour terminer, merci à toutes les personnes qui m'ont motivée et inspirée pendant cette maîtrise : Laelia Brugiroux, Simon Bolduc Beaudoin, Charles Gosselin, Elise Chauveau, mon professeur Pierre-Etienne Labeau, Manon Bailly, Eric Yuk Wing Shek, Viky Dang, Kenzo Detmers, Martin Wasselet, Martin Poinset de Sivry et Pierre Jean

RÉSUMÉ

Ces dernières années, la génération de nano-bulles plasmoniques a suscité un vif intérêt dans le domaine de la recherche. Elles trouvent une place particulièrement importante en nanochirurgie cellulaire où des nano-bulles sont induites près de la membrane cellulaire dans le but de la perturber ou la perforer. Ainsi, il est possible d'y introduire des médicaments, des brins d'ADN pour de la thérapie génique ou même de l'endommager pour induire sa mort. En irradiant la zone ciblée avec un laser à impulsions focalisé, un plasma est formé au point focal et permet de générer cette bulle. L'idée d'y inclure des nanoparticules permet de concentrer l'énergie optique dans un petit volume à leur voisinage et d'assurer un ciblage précis des zones à traiter. La bulle est dans ce cas produite par le chauffage de la nanoparticule. Cependant, un problème sous-jacent est qu'une élévation de température trop importante peut déformer ces nanoparticules. Celles-ci ne sont alors plus capables de générer des bulles. Elles peuvent également se fragmenter et poser des problèmes de cytotoxicité.

Récemment, une nouvelle méthode pour générer des bulles par interaction hors-résonance a été mise en évidence. En irradiant les nanoparticules à une longueur d'onde légèrement décalée de leur résonance, on peut former un nano-plasma dû à l'amplification locale de champ autour de la nanoparticule. Ce plasma permet de produire une bulle sans chauffer la nanoparticule, diminuant ainsi les risques de l'endommager. Ce mécanisme alternatif dépend fortement des conditions d'irradiations et des caractéristiques des nanoparticules.

Actuellement, peu de données expérimentales sont disponibles sur l'irradiation hors-résonance des nanoparticules sphériques. Une des premières raisons est le grand nombre de variables pour une expérience de cavitation par irradiation de nanoparticules. Les paramètres d'irradiation comme la longueur d'onde, la durée de l'impulsion ou encore le mode d'irradiation peuvent aller respectivement de l'UV à l'infrarouge, du continu au femtoseconde et de l'impulsion unique à un train d'impulsions. En spécifiant l'étude à l'irradiation hors-résonance, on réduit drastiquement les données de la littérature à quelques ensembles de valeurs. Plusieurs modèles théoriques existent aussi à ce jour, décrivant le comportement des nanoparticules sphériques pour différents paramètres. Le modèle multi-échelle et la conception robuste (*Rational Design*) tout deux développés dans notre laboratoire en sont des exemples. Cependant, ils s'accompagnent de peu de résultats expérimentaux. L'objectif ici présenté est une étude quantitative sur l'irradiation hors-résonance des nanoparticules sphériques, indispensables pour affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu et tester le pouvoir de prédiction de ces modèles.

Seulement, caractériser un ensemble d'échantillons demande une méthodologie claire couvrant la prise de mesure, le traitement des données et une définition claire du seuil de cavitation. Dans la littérature, il n'existe pas encore de méthode standardisée. De multiples systèmes de détection de bulles existent, de praticité et de résolution variable. Le seuil de cavitation est tantôt défini à partir de la perte transmission dans échantillon, due à la déviation du faisceau sonde par les nano-bulles, tantôt à partir de la probabilité de détecter ces bulles. Dans les deux cas, les méthodologies divergent et ne sont guère détaillées. Pour sa simplicité et sa versatilité, une approche expérimentale de déviation de faisceau sonde a été élaborée et permet de détecter des bulles à partir de 800 nm de diamètre. Un montage expérimental associé à un système de mesure automatique a permis de collecter un grand nombre de données et d'enregistrer à la fois la perte de transmission et la probabilité de détection. Cette probabilité est associée principalement au faible nombre de nanoparticules irradiées à suffisamment hautes fluences pour provoquer une cavitation. Une approche analytique et probabiliste permet en outre de reproduire avec précision les résultats expérimentaux et d'en déduire le seuil de cavitation.

Sur base de cette méthodologie, des nanoparticules d'or de diamètre varié et des nanoparticules d'alliage or-argent de compositions variables ont été testées. Une partie échantillons, les nanoparticules entre 80 et 200 nm, avait déjà fait l'objet d'expérimentations précédentes avec une méthodologie différente. Elles servent de point de comparaison entre les deux systèmes et ont permis d'assurer la cohérence des résultats. Les seuils de cavitation des nanoparticules entre 20 et 80 nm n'avaient à notre connaissance pas encore été mesurés. Ces valeurs ont permis de mettre à l'épreuve les modèles théoriques existant avec des configurations et des nanoparticules sur lesquels ils n'avaient jamais pu être testés.

En conclusion, le montage élaboré a permis d'apporter de nouvelles données sur l'irradiation hors-résonance des nanoparticules sphériques. Ce mémoire ouvre également la voie à des tests systématiques sur un éventail beaucoup plus large de conditions d'irradiations ou de nanostructures autant en terme de géométries, dimensions et matériaux.

ABSTRACT

The generation of nanobubbles around nanoparticules in liquid by ultrafast off-resonance irradiation is studied. When focusing a laser on a targeted area, a plasma is generated at the focal point and can create those vapor nanobubbles. The idea to include nanoparticules allows to concentrate optical energy in a small volume and guarantees an improved targeting of the areas to be treated. In this case, the bubbles is produced through the heating of the nanoparticle. However, an underlying problem is the potential deformation of the nanoparticle due to an elevated temperature. Those are no longer able to generate bubbles. Also, they can fragment and raise safety concerns.

We concentrate our study in the off-resonance irradiation regime. Using a slightly detuned wavelength from their plasmon resonance, a nanoplasma can be produced by the near-field amplification around the nanoparticle. This plasma can generate bubble while avoiding heating, reducing risk of fragmentation. This plasma-mediated mechanism is strongly dependent on the time regime of the irradiation and the nanoparticle plasmon resonance.

Currently, few experimental data are available about off-resonance irradiation of spherical nanoparticles. One of the primary reasons is the broad range of variables for that kind of experiments. For example, the irradiation wavelength can cover from the UV to infrared region, the pulse duration can be between a continuous laser to a femtosecond regime and finally the irradiation can use single pulse or a pulse train. Restricting to off-resonance study, the quantity of data available in the literature are drastically cut to a few materials. Some theoretical models exist, they are precious tools to describe the behavior of nanoparticles for various experimental conditions. The multiscale modelling and the Rational Design both developed in our laboratory are examples. In this context, this work aims to perform a quantitative study on off-resonance irradiation of spherical nanoparticles, essential to a deeper understanding of the mechanisms involved and to test the predictive power of these models.

However, characterizing numerous samples of nanoparticles requires a clear methodology including measurements, data processing and a definition of the cavitation threshold. In the literature, no standardized test exists. Multiples detection systems can be found with variable resolution or efficiency. Sometimes, cavitation threshold is defined with the transmission loss in the sample when a nanobubble deviate part of a probe beam or by the probability to detect a bubble. In both cases, methodology are seldom detailed. For the sake of simplicity and flexibility, a system based on a probe beam deviation had been chosen. Bubbles can be detected with a diameter starting from 800 nm. An experimental setup with an automatic

measuring system allows to collect numerous data and to record both the transmission loss and the probability of detection. After analysis, this probability is associated to the low number of nanoparticles irradiated with a sufficient fluence to induce cavitation. An analytic and probabilistic approach allows to reproduce with precision the experimental data and to deduce the cavitation threshold.

Gold nanoparticles (AuNPs) between 20 and 200 nm diameter and gold-silver alloy nanoparticles (AuAgNPs) with various compositions have been tested. Part of the samples, AuNPs with a diameter between 80 and 200 nm, have been the subject of previous research with shadowgraphic imaging. It gives interesting comparison points and ensure consistent results. For the AuAgNPs and AuNPs between 20 and 80 nm, no data are available to our knowledge. Those values allow to test the existing theoretical models with new experimental configurations and nanoparticles. In conclusion, the experimental setup allows to bring new informations on off-resonance irradiation on spherical nanoparticles. This study paves the way for systematic tests on a much wider range of irradiation parameters or nanostructures in terms of geometry, dimensions and materials.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1 Théorie physique de l'irradiation par laser de nanoparticules plasmoniques et cavitation	5
2.1.1 Résonance plasmonique	5
2.1.2 Irradiation par laser de nanoparticules plasmoniques	7
2.2 Détection expérimentale de bulles de cavitation	11
2.2.1 Système de détection de bulles	11
2.2.2 Diffusion par rayons X	12
2.2.3 Méthodes optiques	13
2.2.4 Seuils de cavitation expérimentaux	16
2.2.5 Caractéristiques de la cavitation par irradiation de nanoparticules	18
CHAPITRE 3 DESCRIPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET RÉSULTATS	23
3.1 Justification de l'étude et de la méthode	23
3.2 Synthèse des nanoparticules	24
3.3 Description du montage	26
3.4 Résultats	28
CHAPITRE 4 DISCUSSION DES RÉSULTATS	32

4.1	Approche théorique	32
4.1.1	Définition du volume effectif	33
4.1.2	Nombre de particules dans le volume effectif	35
4.1.3	Vérification du modèle	37
4.2	Influence de la taille des AuNPs	38
4.2.1	Modèle multi-échelle	40
4.3	Influence de la composition	41
CHAPITRE 5 CONCLUSION		43
5.1	Synthèse des travaux	43
5.2	Limitations de la solution proposée	44
5.3	Améliorations futures	45
RÉFÉRENCES		46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Tableau récapitulatif de détection de bulles et de seuil de cavitation mesurés, en- et hors-résonance (In/Off). Le symbole (*) indique une preuve de la présence de bulles aux fluence citées sans mesure d'un seuil.	19
Tableau 3.1	Récapitulatif des caractéristiques des solutions de nanoparticules : le diamètre, la position du pic plasmon, le coefficient de variation (Cdv) et la section efficace d'extinction calculée par la théorie de Mie . . .	26
Tableau 4.1	Récapitulatif des caractéristiques des solutions de AuAgNPs	41

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	La coupe de Lycurgus romaine est faite dans un verre contenant des nanoparticules d'or et d'argent. (a) En illuminant la coupe de l'extérieur, les propriétés de diffusion des nanoparticules lui donnent une couleur verte (b) Éclairée de l'intérieur, la lumière transmise prend une couleur rouge. [1]	1
Figure 2.1	(a) Les spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction de la nanoparticule d'or de 100 nm expliquent sa couleur jaune en réflexion dans le visible. (b) L'amplification de champ au voisinage de la même nanoparticule irradiée à 800 nm atteint 4,45 aux pôles. (c) Le champ électrique entraîne l'oscillation des électrons de la nanoparticule . . .	6
Figure 2.2	Mécanismes de formation de plasma : l'ionisation multiphotonique, le Bremsstrahlung inverse, l'ionisation par impact et l'avalanche. La succession de ces mécanismes forment un effet d'avalanche.	8
Figure 2.3	(a) Les paramètres des équations régissant la dynamique de la bulle ont été optimisés sur les résultats de Boutopoulos et al. [23] mesurés avec une irradiation de 100nm-AuNPs à 800 nm de 45 fs (b) Comparaison entre les résultats théoriques du modèle multi-échelle et les mesures par imagerie par shadowgraph couvrant des impulsions de 45 fs à 5 ps à 800 nm et des nanoparticules sphériques entre 80 et 210 nm. Les lignes en pointillés représentent la fluence nécessaire pour produire des bulles de 1.04 μm de diamètre. [2]	11
Figure 2.4	Aperçu schématique de l'ensemble des systèmes de détection de bulles présentés (a) Diffusion par rayons X (b) Imagerie par shadowgraph (c) Illumination latérale (d) Déviation de faisceau sonde (e) Pompe-sonde.	13
Figure 2.5	Images d'illumination latérale « <i>optical side scattering</i> » de trois nanoparticules de 250 nm dans l'eau avant (a) et après (b) irradiation. Après irradiation, on observe une bulle de vapeur formée autour de l'une des nanoparticules, au centre du faisceau [3].	15
Figure 2.6	(a) Détection de bulles de vapeur autour de 100nm-AuNPs par déviation de faisceau sonde [4] (b) Spectre d'extinction transitoire de AuNPs de 60 nm obtenu par pompe-sonde avec un délai de -40 ps (noir) 0 (bleu), 53 ps (rouge) et 100 ps (vert) [5]	16

Figure 2.7	Seuils de cavitation en fonction du diamètre des nanoparticules (a) pour une irradiation à 0.5-10 ns en-résonance (532 nm) et (b) pour une irradiation à 100 fs en-résonance (400 nm) Les deux présentent une courbe décroissante monotone [6]	20
Figure 2.8	Le rôle de l'ionisation multiphotonique dans le processus de cavitation a été vérifié expérimentalement par une structure en paliers du seuil de cavitation dans un régime nanoseconde (a) [7] mais non dans (b) un régime femtoseconde [8]. La décroissance générale dans les deux figures s'explique par le taux ionisation en avalanche plus élevé pour les grandes longueurs d'onde.	22
Figure 3.1	Les nanoparticules de 60 nm ont été caractérisées par leur (a) spectre d'extinction, (b) la distribution de tailles dans la solution et (c) leur forme à partir d'images de microscopie électronique en transmission.	25
Figure 3.2	La présence d'une bulle dévie une partie du faisceau sonde qui est ensuite filtrée par le pinhole ce qui se traduit par une perte temporaire de transmission.	27
Figure 3.3	Schéma du montage expérimental, le laser pompe Ti :Sa et le laser continu HeNe sont alignés colinéairement avant d'atteindre l'échantillon et séparés par un filtre à la sortie	28
Figure 3.4	Interface du programme Labview - L'utilisateur peut ajuster les paramètres de l'oscilloscope, du puissance-mètre et le moteur rotatif. Les mesures sont affichées et traitées en temps réel.	28
Figure 3.5	Dépendance en la fluence des signaux de diffusion des bulles. Le signal généré par des nano-bulles à faible fluence est symétrique et de faible intensité. À plus haute fluence (courbe bleue), la perte de transmission est plus forte et le signal présente une asymétrie (courbe rouge).	29
Figure 3.6	Transmission (a) et probabilité de détection de bulles (b) en fonction de l'énergie de l'impulsion pour des nanoparticules d'or de 100 nm. La région I ne contient que du bruit, la région II à ~ 100 mJ/cm ² voit apparaître progressivement les bulles. Au-delà de 400 mJ/cm ² , on arrive dans la région III où chaque impulsion génère une bulle. Cette région ne se distingue pas dans la perte de transmission, le diamètre des bulles ne faisant qu'augmenter.	30
Figure 3.7	Influence du (a) diamètre, (b) de la composition et de (c) la concentration sur les signaux de bulles	31

Figure 4.1	Le faisceau pompe présente une distribution spatiale gaussienne, seul un volume au centre du faisceau perçoit une fluence suffisante pour générer une bulle. Ce volume ne contient pas nécessairement un nombre important de nanoparticules, d'autant plus que la distance inter particulaire est de $5 \mu\text{m}$ correspond à la moitié de son diamètre.	32
Figure 4.2	Distribution spatiale du faisceau pompe gaussien à $z=0$. Lorsque la fluence pic augmente de f_1 à f_2 (avec $f_2 > f_1 > F_c$, la fluence critique), le volume effectif (zone colorée) augmente. Toute nanoparticule dans cette zone est susceptible de produire une bulle.	34
Figure 4.3	(a) Distribution normalisée de la fluence $F(r,z)$ (b) Rapport entre le volume effectif et le volume focal du laser pompe, la ligne verticale la fluence à partir de laquelle le volume effectif égale le volume focal du laser sonde V_{fHeNe}	35
Figure 4.4	Effet de la concentration sur la probabilité de détection de bulles. Une augmentation de la concentration diminue le nombre moyen de nanoparticules dans le volume effectif et par là, la pente de la courbe. Les courbes présentent des concentrations de $1,4 \cdot 10^9$ (bleu foncé), $3,5 \cdot 10^8$ (rouge) et $1,5 \cdot 10^8$ part/cm ³ (orange).	37
Figure 4.5	Le seuil de cavitation présente un minimum pour une nanoparticule de 150 nm. Les barres d'erreurs représentent le double de la déviation standard de la fluence seuil et du diamètre de la nanoparticule.	38
Figure 4.6	(a) Amplification de champ locale au voisinage des nanoparticules selon la théorie de Mie (b) Seuils de cavitation mesurés (croix) et calculés par l'approximation de l'amplification de champ (courbe bleue) et par le modèle multi-échelle (courbe rouge)	39
Figure 4.7	(a) Énergie totale déposée dans la nanoparticule au seuil de cavitation, les surfaces rouge et rose représentent respectivement l'énergie déposée sous forme de chauffage ou par la formation de nanoplasma. (b) X représente le pourcentage de l'énergie totale déposée qui est dissipée dans l'onde de choc. La figure (c) représente la densité d'énergie au seuil de cavitation, présente dans la couche de vapeur formée autour de la nanoparticule.	40

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

NP	Nanoparticule
Xnm-AuNP	Nanoparticule d'or de X nm de diamètre
AuAgNP	Nanoparticule d'alliage or-argent
SAXS	Diffusion par rayons X (Small-angle X-ray scattering)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le début du XXI^e siècle a été marqué par un vaste développement des nanotechnologies biomédicales et particulièrement celui des nanoparticules métalliques. Ces éléments de dimensions inférieures au micron ont connu un regain d'attention tant dans leur étude théorique [9, 10] que dans leurs applications [11, 12]. Leur utilisation ne date cependant pas d'hier. La première apparition historique recensée des nanoparticules est la coupe de Lycurgus, datant du VI^{ème} siècle apr. J.-C. Sa surface gravée apparaissant verte aux premiers abords tourne au rouge lorsque le vase est illuminé de l'intérieur. Cette variation de couleur provient des nanoparticules d'or et d'argent piégées dans le verre et de leur capacité d'entrer en résonance avec la lumière. Cependant, ce n'est qu'en 1908 que Gustav Mie explique ce phénomène d'interaction de la lumière avec une sphère [12], levant le voile sur les propriétés optiques étonnantes de diffusion et d'absorption des nanoparticules. Gans étend en 1912 son travail aux sphéroïdes [10]. L'avancée considérable de la théorie de Mie est qu'elle permit de décrire



Figure 1.1 La coupe de Lycurgus romaine est faite dans un verre contenant des nanoparticules d'or et d'argent. (a) En illuminant la coupe de l'extérieur, les propriétés de diffusion des nanoparticules lui donnent une couleur verte (b) Éclairée de l'intérieur, la lumière transmise prend une couleur rouge. [1]

analytiquement et comprendre les plasmons de surface localisés. Plus généralement, un plasmon de surface est un concentré d'énergie sous forme d'oscillation collective des électrons de conduction d'une structure. Lorsque le plasmon oscille près de sa fréquence de résonance ω_{sp} , un pic marqué apparaît dans les spectres de diffusion et d'absorption, accompagné d'une amplification de champ locale. Les matériaux supportant ces excitations possèdent un indice de réfraction avec une partie réelle négative plus grande en valeur absolue que sa partie imaginaire [13]. Pour des nanoparticules, on parle de plasmons de surface *localisés* car ils ne se

propagent pas. Cependant, la compréhension de ces phénomènes ne se suivent pas d'une démocratisation des nanoparticules. L'émergence de la nanotechnologie n'arrivera que quelques décennies plus tard. Il faudra attendre l'arrivée des outils permettant de les caractériser et les manipuler, comme le microscope à effet tunnel en 1981, celui à force atomique en 1986 et des lasers à impulsions [11].

Les nanoparticules sont un outil versatile pour l'imagerie et le diagnostic médical [14]. En les irradiant avec un laser proche de la fréquence de résonance plasmonique ω_{sp} , les nanoparticules absorbent l'énergie, chauffent et la transfèrent localement à leur environnement. Elles peuvent être ainsi utilisées pour des traitements d'hyperthermie. L'élévation de température des tissus qu'elles provoquent peut causer des dommages aux cellules et dénaturer les protéines [15, 16]. Leurs dimensions réduites en font des instruments de choix pour la nanochirurgie, une discipline où un laser fortement focalisé est utilisé pour endommager un matériau biologique. En générant une bulle de vapeur autour des nanoparticules, celle-ci peut perturber temporairement et même perforer la membrane cellulaire. On peut ainsi tuer des cellules spécifiques [17], livrer des médicaments [18] ou transférer du matériel génétique [19]. Cependant, le chauffage de la nanoparticule sert de vecteur direct d'énergie entre le laser et le milieu. Ce processus est associé à des risques de fonte ou de fragmentation des nanoparticules non négligeables, soulevant des problèmes de cytotoxicité cellulaire. Des débris de nanoparticules sont suffisamment petits pour passer la membrane cellulaire et interagir avec les brins d'ADN, perturbant leur structure électronique [20, 21].

Plus récemment, un chemin alternatif de dépôt d'énergie dans la matière a été mis en évidence. L'irradiation à une fréquence hors-résonance des nanoparticules crée une amplification locale du champ des nanoparticules, favorisant les interactions non-linéaires comme la photoionisation et l'ionisation en avalanche. Des impulsions ultra-brèves, principalement dans un régime femtoseconde, peuvent créer un plasma dans le voisinage des nanoparticules et, à terme, une bulle de vapeur. Ces mécanismes ont été largement décrits par Boulais et al. [4] pour des nanoparticules sphériques. L'analyse expérimentale de la génération de bulles par impulsions femtosecondes hors-résonance de nanoparticules a permis d'établir en premier lieu l'existence de ce régime de cavitation et en second qu'il s'agissait du mécanisme dominant pour une irradiation dans l'infrarouge (800 nm) et une durée d'impulsion inférieure à une picoseconde [22]. Les bulles autour des nanoparticules ont été observées directement par imagerie [23] et indirectement par déviation de faisceau sonde [24, 25, 26]. Il a été montré que l'irradiation hors-résonance, à l'instar de celle en résonance, était applicable à des opérations de transfection et d'optoporation ciblée [27, 28, 29] et la stimulation de neurones [30]. C'est

avec un intérêt vif que les chercheurs ont prédit les conditions optimales d'irradiation et les nanostructures pouvant servir de support à la cavitation en engageant le moins d'énergie. Dans les dernières années, plusieurs modèles théoriques ont vu le jour pour des nanoparticules d'or [31], des nano-coquilles [32, 26] et des nano-bâtons [25].

Dans ce contexte, l'étude des nano-bulles, les mécanismes sous-jacents et les conditions optimales de leur génération deviennent un enjeu de taille. La littérature comporte de nombreuses publications attestant de la présence de nano-bulles après irradiation de diverses nanostructures et ce pour des conditions d'irradiations, allant du continu au femtoseconde et sur une gamme de longueurs d'onde s'étendant de l'UV à l'IR. Les processus de génération de bulles sont très sensibles aux conditions expérimentales ce qui rend les études faiblement corrélées et difficilement comparables. De plus, l'objectif principal est la détection de bulle afin de valider des géométries de nanostructures et démontrer leur capacité de cavitation. Peu se penchent sur la relation entre les nano-bulles et la taille des nanoparticules, leur matériau. L'étude expérimentale des seuils de cavitation est un thème peu abordé et, lorsqu'il l'est, seule l'irradiation en-résonance est étudiée. Des études expérimentales de l'irradiation hors-résonance sont alors nécessaires à la compréhension de la dynamique des bulles et au support des modèles théoriques élaborés.

Dans ce mémoire, nous proposons une étude expérimentale des seuils de cavitation des nanoparticules sphériques. Les propriétés des matériaux plasmoniques dépendant fortement de leur taille et de leur matériau, ce sont deux variables de choix dans le design et la conception des nanostructures. Il est alors intéressant de caractériser leur influence sur la cavitation. Cette étude est réalisée par l'irradiation hors-résonance à 800 nm avec des impulsions ultracourtes (110 fs) de nanoparticules d'or de différents diamètres et d'alliage or-argent. Afin de générer un ensemble de résultats les plus corrélés et pertinents possibles, un système automatique de mesure et de traitement des données a été élaboré. Le système optique de détection se base sur la déviation de faisceau sonde, avec un alignement colinéaire d'un laser à impulsions femtoseconde et un laser continu HeNe. Des bulles à partir de $0,8 \mu\text{m}$ peuvent être détectées. Le montage et la méthodologie au point sont capables de caractériser avec simplicité et rapidité un large panel de nanoparticules, ce qui en fait un outil de base efficace pour l'étude de la cavitation des nanostructures.

Dans le chapitre 2, les mécanismes physiques suivant l'irradiation de nanoparticules sont explicités ainsi que les processus de formation de bulle. La seconde partie passe en revue les méthodes de détection expérimentales de bulles sous-micrométriques et dresse un état de l'art sur les expériences d'irradiation de nanoparticules pour diverses configurations. Une

analyse des principaux facteurs influençant la cavitation est élaborée. Le chapitre 3 décrit la solution proposée : le montage optique, le système de mesure mis au point et les résultats bruts. Dans le chapitre 4, un modèle analytique est élaboré pour interpréter les résultats en prenant en compte les caractéristiques du système de détection. Une définition du seuil de cavitation en est déduite et permet de traiter puis d'analyser les résultats bruts. L'influence de la concentration des nanoparticules est expliquée à partir des spécificités du montage. L'influence du diamètre et de la composition est étudiée en testant des nanoparticules d'or entre 20 et 200 nm et des nanoparticules d'alliage or-argent à différentes compositions.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Théorie physique de l'irradiation par laser de nanoparticules plasmoniques et cavitation

2.1.1 Résonance plasmonique

La résonance plasmonique localisée provient du couplage entre une onde électromagnétique et une nanoparticule métallique. C'est une excitation localisée et collective des électrons de conduction d'un métal. Lorsque l'on travaille avec des systèmes métalliques nanométriques, les propriétés optiques de la matière changent radicalement par rapport au matériau brut.

Considérons une nanoparticule dont le diamètre est de l'ordre de la profondeur de peau qui est la distance à partir de laquelle un champ électromagnétique perd $1/e$ de son intensité dans un matériau. Pour le visible et l'infrarouge-proche dans une structure métallique comme l'or, l'argent, le cuivre et les métaux alcalins cela correspond à 25 nm [13]. Un champ électrique incident pénétrant la particule induit un déplacement des électrons du matériau. Ceux-ci oscillent en suivant le champ électronique, par rapport aux ions du réseau. Ce mouvement cause une différence de charges aux surfaces opposées de la particule. Ces excès de charge engendrent une force de rappel qui tend à amortir l'oscillation. On retrouve le modèle connu de l'oscillateur harmonique où l'énergie est d'origine électromécanique (et non électromagnétique) : l'énergie potentielle et mécanique due à la cinétique des électrons dans le champ électrique.

Lorsque l'onde électromagnétique se rapproche de la fréquence d'oscillation collective des électrons à la fréquence du plasmon de surface ω_0 , elles entrent en résonance. Cet effet est connu sous le nom de résonance de plasmon de surface localisée. Cette fréquence de résonance peut être modulée via la taille de la nanoparticule, sa forme, son matériau et selon l'environnement extérieur. On étudie l'interaction d'une onde électromagnétique avec une sphère de rayon a . Pour des nanoparticules de rayon R inférieur à ~ 10 nm, on utilise l'approximation quasi-statique où on considère un champ uniforme $E = E_0 \hat{z}$. Celui-ci induit dans la sphère un moment dipolaire p proportionnel en magnitude à $|E_0|$ tel que $p = \varepsilon_0 \varepsilon \alpha E_0$ avec la polarisabilité α décrite par

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.1)$$

On voit apparaître dans la condition de résonance de la polarisabilité lorsque $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ est

minimum. Dans le cas où $\Im[\varepsilon]$ est petit et faiblement variable, la condition devient

$$\Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (2.2)$$

Dans le cas du modèle de Drude, le métal est modélisé comme un gaz d'électrons libres mis en mouvement par rapport à un fond d'ions positifs fixes par un champ électromagnétique extérieur. Leur mouvement est amorti par des collisions à une fréquence γ . La fonction diélectrique du gaz d'électrons est décrite par

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.3)$$

Dans ce cas, la condition de résonance s'écrit $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ avec $\varepsilon_m = 1$ pour l'air. Pour des

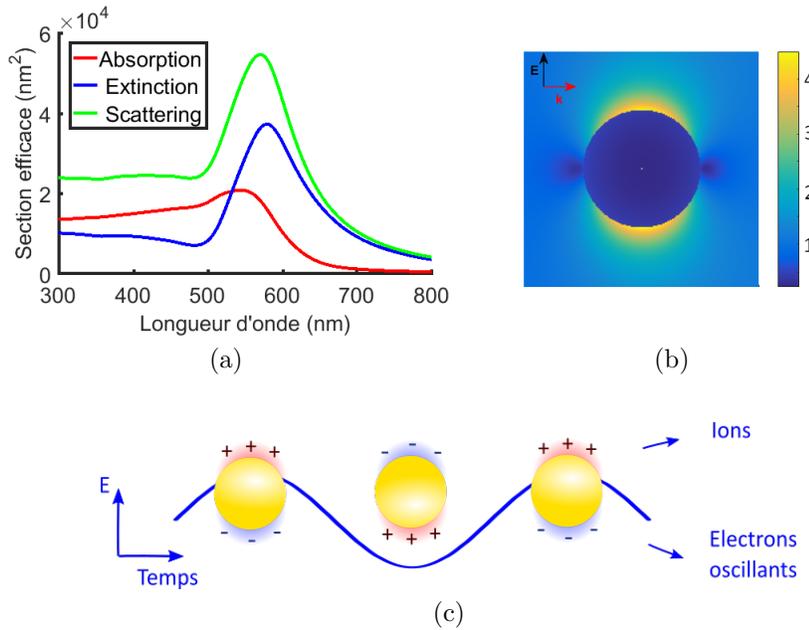


Figure 2.1 (a) Les spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction de la nanoparticule d'or de 100 nm expliquent sa couleur jaune en réflexion dans le visible. (b) L'amplification de champ au voisinage de la même nanoparticule irradiée à 800 nm atteint 4,45 aux pôles. (c) Le champ électrique entraîne l'oscillation des électrons de la nanoparticule

nanoparticules sphériques de rayon supérieur à 10nm, les plasmons de surfaces sont étudiés en utilisant la théorie de Mie. Elle offre une solution analytique aux équations de Maxwell de la diffraction par une sphère de n'importe quel matériau en utilisant un développement multipolaire du champ électrique et magnétique [9]. À titre d'exemple, observons le cas d'une nanoparticule d'or de 100 nm. La figure 2.1a représente le spectre d'extinction, d'absorption et de diffusion selon la longueur d'onde. La distribution du champ électrique autour

de la nanoparticule est représentée à droite. On observe une amplification significative aux pôles. Cet effet est nommé nano-antenne ou antenne optique [33]. L'amplification locale du champ électrique est utilisée pour induire des effets non-linéaires. Son étude est d'une grande importance dans le développement des technologies liées aux nanoparticules.

2.1.2 Irradiation par laser de nanoparticules plasmoniques

Chauffage de la nanoparticule

Lorsqu'une impulsion laser excite une nanoparticule proche de sa résonance, elle induit un plasmon de surface. Ce plasmon induit une amplification locale de champ dans le milieu autour de la nanoparticule. Il peut se désexciter par un processus radiatif en émettant des photons ou par processus non-radiatif en excitant des paires électrons-trous. Les électrons excités suivent une fonction de distribution hors-équilibre avant de se thermaliser via des collisions avec d'autres électrons. Après quelques centaines de fs, ils retrouvent une distribution de Fermi-Dirac. Leur énergie est ensuite transférée via des collisions au réseau d'ions de la nanoparticule. Le temps caractéristique τ_{e-ph} pour l'équilibre thermodynamique des électrons et des phonons est de 1-3 ps. Cet ordre de grandeur justifie une différence clé entre deux régimes d'irradiation : le court (le régime nanoseconde) et l'ultra-court (le régime femto- et picoseconde).

Dans un régime court, τ_{e-ph} est plus rapide que la durée de l'impulsion. Lors de l'irradiation, l'énergie est transférée à la fois au système d'électrons et au système de phonons qui chauffent en équilibre thermodynamique. Les puissances crêtes des impulsions sont moins élevées et l'amplification de champ dans le milieu est faible. Pour une impulsion ultra-courte, la durée de l'impulsion peut être de plusieurs ordres de grandeur en dessous de τ_{e-ph} . Le système d'électrons peut atteindre des températures très élevées par rapport au réseau dû à leur faible capacité thermique, respectivement 10 000 K pour 1 300 K [31]. Le temps caractéristique de relaxation entre électrons est significativement plus court que τ_{e-ph} , ce qui justifie leur traitement comme deux sous-systèmes séparés. Le transfert de chaleur est décrit à partir d'un modèle à deux températures (TTM, Two-temperature Model). Dans ce second régime, l'amplification de champ est favorisée.

Durant ce mécanisme, le transfert d'énergie du laser au milieu environnant la particule se fait en tirant parti des excellentes propriétés d'absorption proche de la résonance et le chauffage de la nanoparticule. L'énergie transmise au milieu induit la génération de bulles utilisées pour des applications biomédicales. Dans ce contexte thérapeutique, les longueurs d'onde

d'irradiation privilégiées se situent dans l'infrarouge. Elles combinent une absorption minimale des constituants des tissus biologiques comme l'eau et l'hémoglobine et une profondeur de pénétration de 1 cm pour 800 nm. Le paramétrage de la taille, de la composition et la forme des nanoparticules permet de produire des nanostructures ayant une longueur d'onde de résonance dans cette fenêtre. Les nano-bâtons sont particulièrement adaptés à ce design, grâce à leur résonance dépendant du ratio entre leur longueur et largeur. Cependant, l'inconvénient reste le recours à un chauffage de la nanoparticule. Pour des nano bâtons 10 nm x 41 nm irradiés en résonance, une fluence de $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ suffit pour atteindre leur température théorique de fonte (1254 K) sans être toutefois suffisant pour la cavitation [25]. Le risque encouru est la fonte ou la fragmentation de la structure, altérant ses propriétés optiques et pouvant soulever des problèmes de cytotoxicité pour une utilisation *in vivo*. Ces enjeux ont motivé la recherche d'un moyen alternatif de génération de bulles.

Formation de nano-plasma

Il existe un second mécanisme de génération de bulle, basé cette fois sur une irradiation non-résonnante. Le principe repose sur la formation d'un nano-plasma au voisinage de la nanoparticule. Celui-ci est créé à partir de l'amplification de champ locale autour des nanoparticules. Nous commencerons par décrire les études de cavitation dans l'eau par des impulsions ultra-rapides avant de le particulariser à un milieu contenant des nanoparticules.

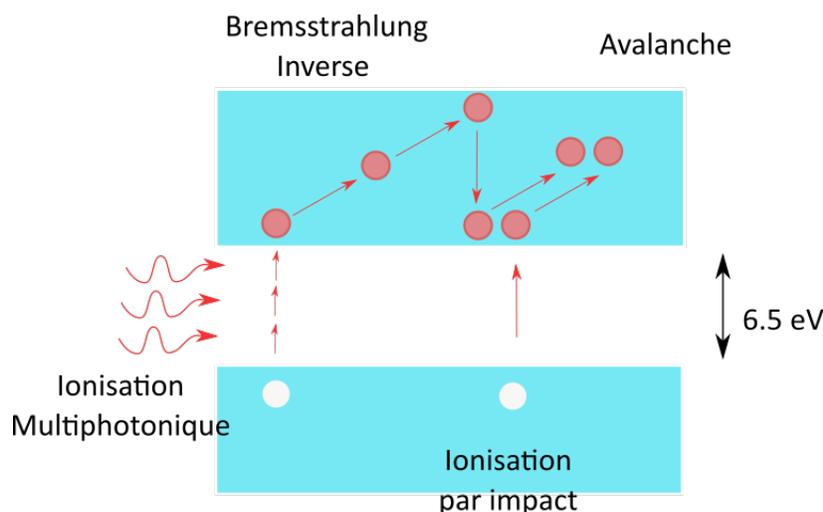


Figure 2.2 Mécanismes de formation de plasma : l'ionisation multiphotonique, le Bremsstrahlung inverse, l'ionisation par impact et l'avalanche. La succession de ces mécanismes forment un effet d'avalanche.

La génération du plasma dans l'eau par impulsions femtosecondes a fait l'objet d'une large

étude par le groupe de Vogel [34]. Dans leur modèle, l'eau est traitée comme un semi-conducteur amorphe, caractérisée par une bande interdite de 6,5 eV. Les électrons libres sont considérés comme des électrons quasi-libres dont l'énergie d'ionisation est représentée comme l'énergie d'excitation vers la bande de conduction. Ce modèle est utilisé par notre groupe dans le cas de génération de plasma autour des nanoparticules [24]. Il est à noter que plus récemment, le modèle a été considéré comme trop simplifié. Linz et al. proposent une énergie de bande interdite de 9,5 eV avec une voie d'excitation à 6,6 eV via un état intermédiaire entre les bandes de valence et de conduction [7]. Ces changements ne sont pas conséquents dans un régime nanoseconde mais pourrait modifier les seuils de cavitation pour un régime femtoseconde.

Deux mécanismes entraînent la formation de plasma dans l'eau par irradiation laser et représentés à la figure 2.2 : la photoionisation et l'ionisation en avalanche. La photoionisation est décrite par le formalisme de Keldysh. Selon l'intensité et la fréquence du laser d'irradiation, elle est dominée par l'ionisation multiphotonique ou par l'effet tunnel à travers la barrière de potentielle atomique. Dans le premier cas, un électron absorbe plusieurs photons pour sortir. Une fois créé, un électron libre continue à gagner de l'énergie par Bremsstrahlung inverse où un photon est absorbé autour d'une collision d'un électron avec un ion ou un atome. Lorsqu'il emmagasine suffisamment d'énergie cinétique, l'électron peut produire un autre électron libre par ionisation par impact. La succession de Bremsstrahlung inverse et d'ionisation par impact composent l'ionisation en avalanche.

Un dernier mécanisme responsable de l'ionisation est dû à une fraction d'électrons provenant directement de la surface métallique de la nanoparticule. Après l'irradiation, les électrons peuvent avoir suffisamment d'énergie pour passer l'interface métal/eau et être éjectés dans le plasma.[31]. Ce mécanisme est toutefois négligeable pour des irradiations hors-résonance et des géométries simples. Les électrons perdent leur énergie par recombinaison et diffusion dans le volume. La température et la pression du liquide augmentent et permettent, à des énergies suffisantes, de générer une bulle.

Dans une solution de nanoparticules, le mécanisme est similaire mais localisé dans les zones d'amplification de champ qui favorisent les interactions non-linéaires dans l'eau. Contrairement au cas de l'irradiation dans l'eau où le plasma est généré dans le volume focal, il est ici très intense et localisé aux voisinages des nanoparticules. Le seuil de cavitation par génération de plasma est défini par Vogel et al. comme une densité critique d'électrons libres de $\rho = 10^{21} \text{ cm}^3$ [34]. Les auteurs ont choisi cette valeur de référence pour son utilisation

dans la littérature. Plus récemment, une étude de notre groupe propose une définition du seuil relative à la densité d'énergie déposée de $1,7 \cdot 10^9 \text{ J m}^{-3}$ et cohérente avec les données expérimentales précédentes [2].

Génération de bulles

L'ébullition normale se fait par un processus de nucléation hétérogène et de croissance. La transition de liquide saturé à vapeur saturée s'effectue sur une surface finie. L'énergie thermique reçue du liquide est balancée par l'énergie de vapeur quittant le système [34]. En irradiant un liquide avec un laser pulsé, l'énergie déposée ne peut pas être transférée suffisamment rapidement par formation de vapeur. La formation de bulle est provoquée par l'explosion de phase, un mélange de décomposition spinodale et de nucléation homogène. Des études récentes sur des nanoparticules ont montré que ce mécanisme dominait la génération de micro-bulles autour de nanoparticules plongées dans l'eau, irradiées par un laser pulsé. Que ce soit dans un régime court (ns-ps) ou ultra-court (fs), le mécanisme est le même. Cela est dû au temps relativement long de transfert d'énergie des phonons à l'environnement de $\sim 100 \text{ ps}$ [31].

Modélisation multi-échelle

Un modèle théorique multi-échelle élaboré par Dagallier et al. décrit les mécanismes physiques précédemment cités : de la déposition d'énergie dans le système par irradiation laser ($\sim 100 \text{ fs}$) jusqu'à la dynamique des bulles ($\sim 100 \text{ ns}$) [2]. L'intérêt de ce modèle est de pouvoir stimuler le comportement des nanoparticules d'or pour différentes configurations expérimentales, autant en énergie que de durée d'impulsion. Un précieux avantage est qu'il permet, s'il y a cavitation, de déterminer la taille de la bulle produite. La plupart des autres modèles utilisent un critère de cavitation basé sur une densité d'électrons ou une température critique ce qui rend la comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions plus délicates.

Les mécanismes étudiés s'étalent sur des durées de temps très différentes, les calculs sont ainsi découplés. En premier, la déposition d'énergie dans la nanoparticule et à l'eau environnante est calculée par éléments finis en 3D sur COMSOL, sur la base des travaux d'Étienne Boulais [24]. Elle comprend l'interaction électromagnétique entre le laser et la nanoparticule, le transfert d'énergie via chauffage de la nanoparticule et la formation du plasma à son voisinage. Ensuite, la dynamique des bulles est calculée avec un modèle basé sur l'équation de Gilmore et des équations de conservation d'énergie, transferts de masse et de chaleur aux interfaces vapeur-eau liquide et nanoparticule-vapeur. Ces équations demandent de connaître

les conditions initiales de la dynamique de la bulle comme son volume, sa température et sa vitesse d'expansion. Celles-ci sont calculées avec une moyenne pondérée entre les variables du plasma et de la température des deux types de transferts d'énergie : le chauffage par la nanoparticule ou par plasma.

En face du nombre de paramètres des équations différentielles inconnues précisément à l'heure actuelle, le modèle est optimisé à partir d'un ensemble de mesures expérimentales obtenues par imagerie par shadowgraph et présenté à la figure 2.3a. Son pouvoir de prédiction a ensuite été testé sur plusieurs ensembles de données disponibles dans la littérature par diffusion de rayon X [6], de nouvelles expériences d'imagerie par shadowgraph [23] et par déviation de faisceau sonde. Un exemple des résultats du modèle est présenté à la figure 2.3b pour une irradiation hors-résonance de nanoparticules d'or entre 80 et 213 nm.

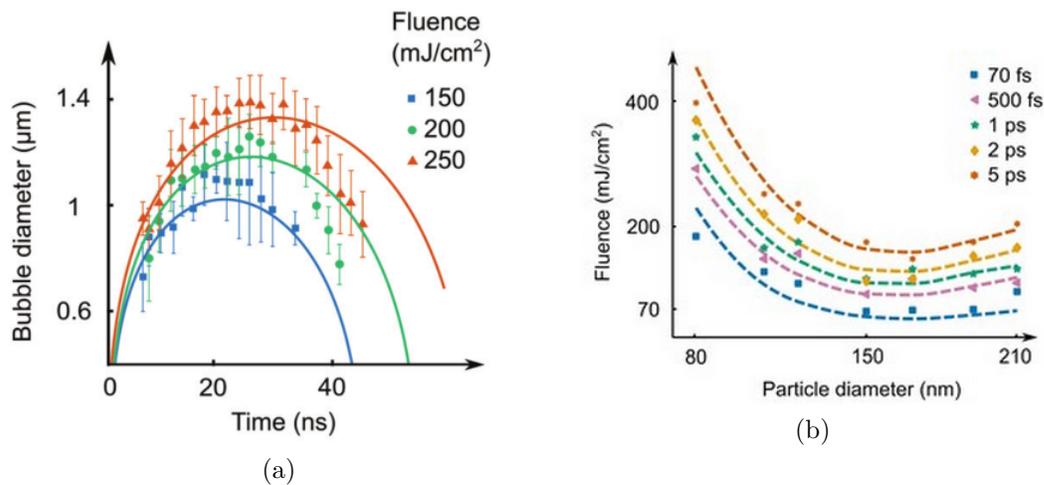


Figure 2.3 (a) Les paramètres des équations régissant la dynamique de la bulle ont été optimisés sur les résultats de Boutopoulos et al. [23] mesurés avec une irradiation de 100nm-AuNPs à 800 nm de 45 fs (b) Comparaison entre les résultats théoriques du modèle multi-échelle et les mesures par imagerie par shadowgraph couvrant des impulsions de 45 fs à 5 ps à 800 nm et des nanoparticules sphériques entre 80 et 210 nm. Les lignes en pointillés représentent la fluence nécessaire pour produire des bulles de $1.04 \mu\text{m}$ de diamètre. [2]

2.2 Détection expérimentale de bulles de cavitation

2.2.1 Système de détection de bulles

La détection et la caractérisation de bulles générées autour des nanoparticules présentent plusieurs enjeux. Dans un contexte thérapeutique, elle permet de mieux optimiser les paramètres d'irradiation et minimiser les dépôts d'énergies dans les tissus lors des opérations de

nanochirurgie. Les bulles peuvent servir d'indicateur d'intégrité de la nanoparticule et permettent d'évaluer son seuil de dommage, la fluence laser à partir de laquelle la nanoparticule est fondue ou fragmentée. La génération successive de bulles par une même nanoparticule ne peut se produire que si elle est non endommagée [35, 32].

La détection de bulles est un sujet largement développé dans la littérature. Lorsque leurs diamètres sont supérieurs au micromètre, les techniques privilégiées sont les hydrophones ou des transducteurs et se basent sur l'émission acoustique. [36, 37]. Pour des bulles de diamètres inférieurs et des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde, deux catégories de méthodes se distinguent : la diffusion par rayons X [38, 6] et les méthodes optiques [39]. Des schémas de principe de chaque montage expérimental sont représentés à la figure 2.4.

2.2.2 Diffusion par rayons X

La diffusion par rayons X permet de sonder avec une haute résolution spatiale et temporelle la couche de vapeur formée autour des nanoparticules [40, 38, 6]. Plech et al. utilisent le *small-angle x-ray scattering* (SAXS) pour caractériser la dispersion de taille de NPs dans un échantillon ainsi que la forme et la taille des bulles formées. Un laser Ti:Sa est synchronisé avec un synchrotron pour irradier un échantillon de nanoparticules à 400 nm (100 fs) et le sonder avec des impulsions de rayons X (100 ps). Un changement de température ou une transition de phase modifie le signal diffusé à petit angle. Celui-ci est mesuré en fonction de la fluence et du délai entre les deux impulsions par une caméra CCD. Le montage permet d'étudier l'expansion du réseau, le liquide surchauffé et l'explosion de vapeur menant à la cavitation. La bulle est détectée par une discontinuité dans le transfert de chaleur vers l'eau lorsque la fluence augmente, provoquée par l'interface eau-vapeur. Des bulles avec des temps de vie faibles de 400 ps peuvent être détectées [6].

L'ajustement du délai entre les deux impulsions permet d'obtenir un signal résolu en temps et d'étudier avec précision l'interaction des nanoparticules et du milieu environnant avec l'irradiation. Cependant, il est difficile d'étudier des nanoparticules individuelles. La méthode est, selon les auteurs, également peu pratique pour des expériences journalières. Elle nécessite du matériel dispendieux et une analyse complexe des données. Dans leurs expériences, le groupe utilise le synchrotron de l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF).

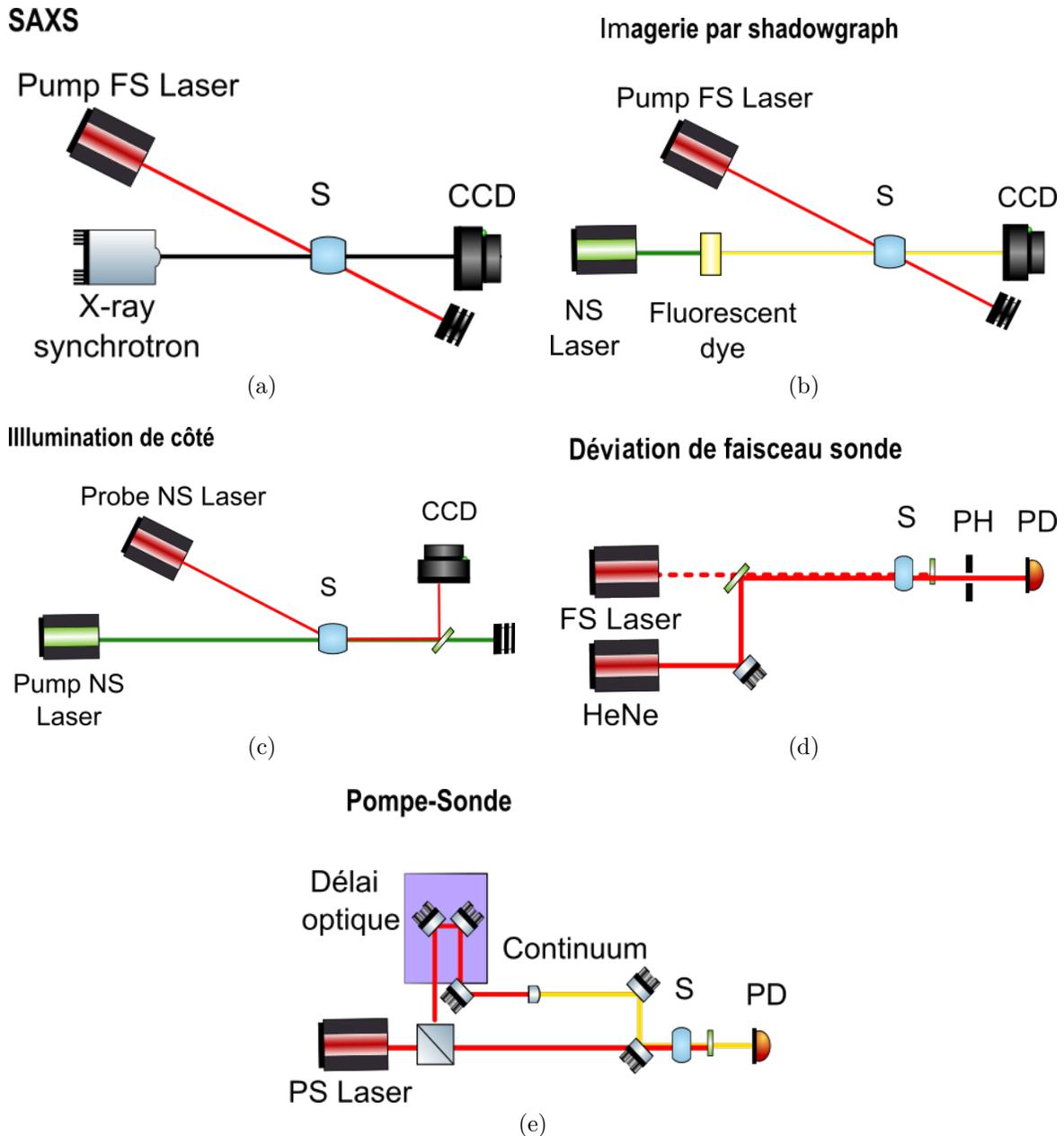


Figure 2.4 Aperçu schématique de l'ensemble des systèmes de détection de bulles présentés (a) Diffusion par rayons X (b) Imagerie par shadowgraph (c) Illumination latérale (d) Déviation de faisceau sonde (e) Pompe-sonde.

2.2.3 Méthodes optiques

Dans les méthodes optiques, on retrouve des techniques d'imagerie [23] ou de détection par déviation d'un faisceau sonde. [6, 24] La première permet d'observer directement la bulle et de confirmer sa présence mais ne fournit pas d'informations sur sa dynamique. Ces tech-

niques d'imagerie ne sont pas des méthodes fiables pour mesurer les seuils de cavitation, la résolution spatiale limitant la détection des bulles de l'ordre du micromètre. La déviation du faisceau sonde est plus commode, elle ne requiert pas la localisation précise des NPs dans le plan focal et permet d'enregistrer la dynamique de la bulle : sa croissance, ses oscillations et son effondrement. Ainsi, les deux techniques sont souvent utilisées simultanément pour une description complète de la bulle [41]. Lukianova et al étudient le seuil de cavitation de nanoparticules individuelles en fonction de leur taille, leur capacité thermique, leur agrégation et la durée de l'irradiation [42]. Vogel et al. utilisent également cette combinaison pour étudier la cavitation par irradiation femtoseconde dans l'eau [43].

Shadowgraphic Imaging

Boutopolos et al, utilisent une méthode d'imagerie par shadowgraph « *pump-probe imaging shadowgraphy* ». Le laser pompe Ti:Sa à 800 nm est synchronisé avec un laser nanoseconde (532 nm) avec un délai variable. Le premier excite l'échantillon et produit la bulle. Les impulsions nanosecondes excitent un fluorochrome, une solution de rhodamine dont le spectre est centré à 590 nm avec une durée de 6 ns. Cette lumière incohérente illumine l'échantillon avant d'être collectée par une caméra CCD. La concentration est ajustée pour une distance interparticules de 10 μm et permet de suivre le mouvement brownien d'une AuNP. Cependant, seules des bulles de l'ordre d'un micron sont détectées avec quelques nanosecondes de résolution temporelle.

Optical side scattering

Lukianova et al utilisent un laser sonde (690 nm, 0.5 ns, Standa laser system) synchronisé avec le laser pompe. La caméra est placée sur le côté de l'échantillon pour recueillir la lumière diffusée en évitant le signal de la pompe. Deux images sont illustrées à la figure 2.5 et représentent des nanoparticules individuelles avant et après une irradiation. Dans la figure de droite, la présence des bulles se distingue par un point particulièrement illuminé produit par la diffusion du laser [3]. La résolution de l'image est de l'ordre d'un μm [43].

Déviat ion du faisceau sonde

Le principe de la déviation de faisceau sonde consiste à envoyer un laser continu, le plus souvent colinéairement, avec un faisceau pompe ultrarapide. Les deux lasers sont focalisés dans l'échantillon, une cuvette d'au et de NPs en suspension. Le faisceau pompe irradie l'échantillon et génère des bulles autour des nanoparticules. L'apparition d'une interface

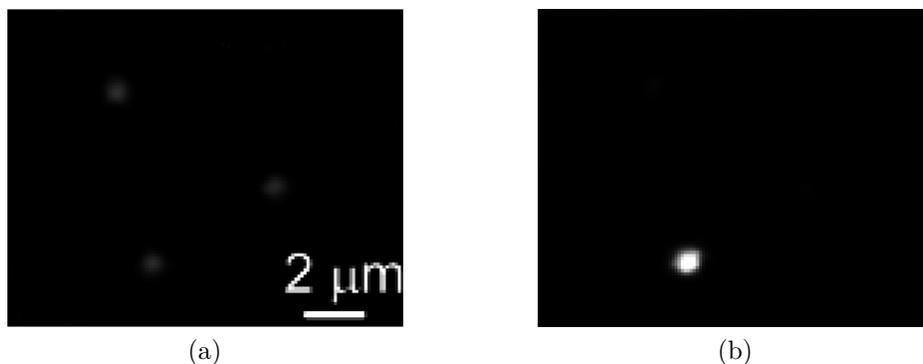


Figure 2.5 Images d'illumination latérale « *optical side scattering* » de trois nanoparticules de 250 nm dans l'eau avant (a) et après (b) irradiation. Après irradiation, on observe une bulle de vapeur formée autour de l'une des nanoparticules, au centre du faisceau [3].

vapeur-liquide autour de la NP augmente l'indice de réfraction et contribue à la déviation du faisceau sonde [44]. Les pertes par diffusion sont enregistrées par une photodiode rapide (200 MHz - 1 GHz). Pour améliorer la sensibilité, un pinhole peut être placé dans le trajet du faisceau sonde pour filtrer la partie déviée du faisceau [24]. La perte de transmission dont un exemple est représenté à la figure 2.6a caractérise le temps de vie et le rayon maximal de la bulle.

Plech et al. [6] sondent les nanoparticules avec quatre diode lasers et un laser HeNe pour retrouver le spectre résolu en temps. Ils observent le déplacement du pic de résonance vers le bleu, caractéristique d'une augmentation de température de l'eau environnante et du changement de section-efficace lors du changement de phase. La redondance des lasers sondes ne semble cependant pas apporter beaucoup d'informations exploitables. Vogel et al. détectent des bulles jusqu'à 150 nm de diamètre et 15 ns de temps de vie[43]

Pompe-sonde

Katayama et al utilisent un système pompe-sonde dans le régime picoseconde. Le principe est semblable à celui de déviation du faisceau sonde à la différence que le faisceau sonde est également sous forme impulsion, provenant d'un autre laser pulsé par le passage à travers un diviseur du faisceau en amont du montage. Dans le dernier cas, la longueur d'onde du faisceau sonde peut être modifiée par génération de fréquences (somme, différence) dans un cristal avec une non-linéarité $\chi^{(2)}$ ou une génération de lumière blanche avec un cristal ayant une non-linéarité $\chi^{(3)}$. En contrôlant le délai entre les deux impulsions, il est possible de reconstruire le spectre d'absorption en fonction du temps et de la longueur d'onde. La résolution temporelle est bien supérieure. Elle n'est plus dépendante du détecteur mais de la

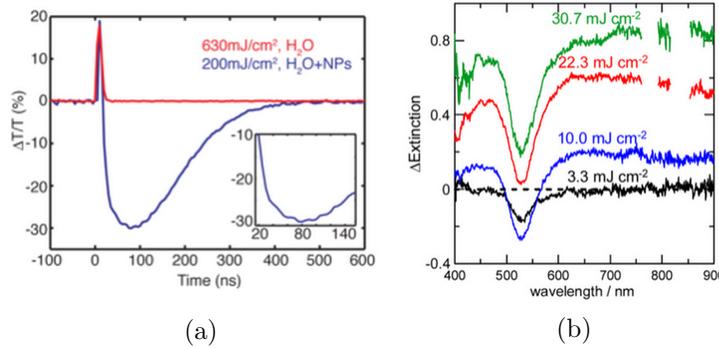


Figure 2.6 (a) Détection de bulles de vapeur autour de 100nm-AuNPs par déviation de faisceau sonde [4] (b) Spectre d’extinction transitoire de AuNPs de 60 nm obtenu par pompe-sonde avec un délai de -40 ps (noir) 0 (bleu), 53 ps (rouge) et 100 ps (vert) [5]

durée de l’impulsion. Cependant, une résolution de la picoseconde n’est pas nécessaire pour étudier la dynamique des bulles. Ces méthodes sont utilisées habituellement pour étudier les modes de vibration cohérents et le couplage électrons-phonons des NPs qui demandent de telles résolutions temporelles [45, 46, 47]

Katayama et al. utilisent un continuum de lumière blanche (400-900) picoseconde pour étudier le spectre transitoire d’extinction de particules d’or entre 20 - 150 nm de diamètre après excitation à 355 nm [5]. Les mesures sont prises proche du seuil de cavitation, le système de détection demande d’accumuler beaucoup de signal et à ces longueurs d’onde, les NPs sont endommagées avant d’avoir pu mener à des conclusions pertinentes. Le spectre transitoire d’extinction est représenté à la figure 2.6b pour différentes fluences 2 ns après irradiation. À basse fluence (3.3 mJ/cm^2), on voit le signal de *bleaching* autour de la résonance (525nm) sans région positive distinguable. À plus haute fluence ($10\text{-}30.7 \text{ mJ/cm}^2$), on a un signal positif sur la totalité de la région spectrale étudiée. Ce signal augmente significativement avec la fluence et est interprété comme la contribution de diffusion d’une bulle.

2.2.4 Seuils de cavitation expérimentaux

Les données expérimentales des seuils de cavitation sont référencées au tableau 2.1. On peut observer que les études sont nombreuses, mais faiblement corrélées entre elles. Les paramètres d’irradiation varient fortement d’une étude à l’autre, la longueur d’onde s’étendant de l’ultra-violet à 355nm à l’infrarouge à 800nm. La cavitation autour de nanoparticules a été observée avec des lasers continus et à impulsions, du régime nano- à femtoseconde. Ces variations changent radicalement les phénomènes physiques intervenant dans la cavitation,

par interaction résonnante ou non-résonnante. Les nanostructures utilisées sont le plus couramment les nanosphères suivies par les nano-bâtons et les coeur-couronnes. D'autres formes exotiques existent comme les nano-triangles et les nano-étoiles mais sont encore peu étudiées dans ce contexte.

Lukianova-Hleb et al. ont mesurés les seuils de cavitation et les temps de vies de nanobulles plasmoniques. Ils ont irradié des nanoparticules avec des impulsions nanosecondes (0.5 à 10 ns) et montré l'influence de leur taille, leur capacité thermique et leur agglomération [42]. Les mesures ont été effectuées simultanément en mode image par une illumination latérale et en mode réponse par déviation du faisceau sonde. Leur définition du seuil de cavitation est basée sur la détection de la plus petite bulle de vapeur autour d'une nanoparticule individuelle. Cependant, ils obtiennent des valeurs d'un ordre de grandeur au-dessus de leurs prédictions pour toutes les géométries et dimensions étudiées [3]. Pour une nanoparticule d'or de 100 nm, le seuil est de ~ 100 mJ/cm². Ces différences sont associées par certains au manque de sensibilité d'un système de détection de nanoparticules individuelles [5]. Ils rapportent également une discontinuité du temps de vie et de la probabilité d'observer une bulle par rapport à la fluence d'irradiation, le minimum étant de 9 ± 1 ns. Dans un régime femtoseconde en-résonance, Siems et al. obtiennent des seuils de cavitation bien plus bas se situant entre 9 et 21 mJ/cm² [6, 38]. Les mesures portent ici sur un ensemble de nanoparticules. Hors-résonance, Boutopolos et al utilisent l'imagerie par shadowgraph pour observer directement les bulles [23]. Cependant, la méthode est limitée par sa résolution ; des bulles à partir d'un micron de diamètre sont détectées. Cette contrainte explique les seuils légèrement plus élevés, de 145 mJ/cm² pour des nanoparticules de 100 nm. Il faut également prendre en compte la façon dont la fluence est calculée. Dans ce cas, la notion de *fluence pic* est utilisée. Le point focal du montage expérimental étant large, de 0,5 mm de diamètre, la taille de la nanoparticule est de 3 ordres de grandeur inférieure au diamètre du faisceau laser. Les nanoparticules observées se trouvent dans la partie centrale du faisceau. Elles ne sont pas soumises à la même énergie que celles distribuées sur les côtés du faisceau. La notion de fluence moyenne n'est pas représentative de l'irradiation. La fluence pic est telle que $F_{pic} = 2 F_{moyenne}$. Dans la littérature, d'autres expériences utilisent la déviation du faisceau sonde dans des conditions similaires mais ne rapportent pas de données sur le seuil de cavitation. La raison est que leur objectif était plutôt de démontrer la génération de bulles par nanoplasma [24] ou l'influence de la fluence et de la durée de l'impulsion sur la taille des bulles [48].

Les nano-bâtons ont été étudiés en- et hors-résonance dans un régime femtoseconde. Boulais et al. rapportent un seuil de cavitation à 75 mJ/cm² pour des nano-bâtons de 10 x 41 nm en

irradiant à la résonance longitudinale à 800 nm [25]. Cependant, leur seuil de déformation se situe à $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, rendant impossible la génération de bulles sans dommage permanent aux structures. En utilisant des nano-bâtons de 25×60 nm dont la résonance se situe à 620 nm, ils montrent la possibilité de créer des bulles à $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Les nano-coquilles présentent un intérêt majeur par leur capacité de contrôler leur résonance via la proportion entre l'épaisseur du coeur et des couches supérieures. Lachaine et al. offre par son *Rational design* une méthode théorique pour désigner les nano-coquilles en minimisant le seuil de cavitation et s'assurant que celui-ci soit inférieur au seuil de dommage. Pour valider la méthode, deux nano-coquilles et une nanoparticule d'or sont testées. Il montre un seuil minimal de $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ pour une nano-coquille avec un coeur de SiO_2 de 39 nm et une épaisseur d'or de 28 nm.

D'autres formes exotiques de nanoparticules comme les nano-étoiles, nano-cubes ou nano-étoiles existent mais ne sont pas représentés dans les études de cavitation. Des nano-triangles ont pu créer des bulles à partir de $70 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ mais l'intérêt de l'étude portait sur la génération de pression à une échelle nanométrique. [49]

2.2.5 Caractéristiques de la cavitation par irradiation de nanoparticules

Influence de la taille des nanoparticules

Lukianova-hleb et al. utilisent des nanoparticules d'or de 10, 30, 60, 80, et 250 nm de diamètre irradiées en-résonance (0.5 -10 ns). À la figure 2.7a, on voit que le seuil de cavitation présente un minimum pour 80 nm et augmente pour les plus petites nanoparticules expliqué par l'augmentation de la tension de surface qui croît en $1/r$. Des résultats similaires sont obtenus par Siems et al dans un régime femtoseconde. Sur base de ces données, Metwally et al. établissent un modèle théorique prédisant une courbe non monotone avec un minimum à 60 nm pour toute durée d'impulsion [54]. Cependant, cette tendance va à l'encontre des prédictions de Siems et al et de Lukianova-hleb et al. qui prédisent théoriquement et mesurent tous deux une décroissance monotone. Cependant, les résultats expérimentaux ne testent qu'une ou deux nanoparticules au-dessus de 60 nm ce qui laisse le sujet ouvert à débat. Cette simulation correspond toutefois aux résultats obtenus par Katayama et al. dans un régime picoseconde qui retrouve un minimum exactement à 60 nm [5].

Tableau 2.1 Tableau récapitulatif de détection de bulles et de seuil de cavitation mesurés, en- et hors-résonance (In/Off). Le symbole (*) indique une preuve de la présence de bulles aux fluence citées sans mesure d'un seuil.

	Pompe		Détection des bulles	In/off	NP	Seuil de cavitation (mJ/cm ²)	
	λ	τ					
AuNP	355	15 ps	Pump-probe	Off	100 nm	9.5	[5]
	400	100 fs	X-ray scattering	In	9 nm	290	[40]
	400	100 fs	X-ray scattering	In	9-110 nm	80 (80nm)	[38]
	400	-	X-ray scattering Probe beam deviation	In	8-80 nm	110 (40 nm)	[6]
	532	CW	Probe beam deviation	In	80 nm	0.6 MW/cm ²	[50]
	532	0.5-10 ns	Imaging - probe (0.5ns) Response – 633 nm CW	In	30-100 nm	300 (100 nm)	[51]
	532	0.5-10 ns	Imaging - probe (0.5ns) Response – 633 nm CW	In	10-250 nm	100 (100 nm)	[3?]
	800	45 fs	Probe beam deviation	Off	150 nm	~77	[32]
	800	45 fs	Probe beam deviation	Off	10 0nm	200 (*)	[24]
	800	45 fs	Pump-probe imaging shadowgraphic Dark field imaging	Off	100 nm	145	[23]
AuNR	532	10 ns	Probe beam deviation	In	14x45 nm	~300	[51]
	790	100 fs	Two-photon luminescence imaging	In	Ratio 9.92	93 (*)	[52]
	800	45 fs	Probe beam deviation	In Off	10x41 nm 25 x60 nm	75 150 (*)	[25]
NS	800	45 fs	Probe beam deviation	Off	39-28 nm 56-15 nm	35 7	[32]
	900	8 ns	Probe beam deviation	In	140-15 nm	5	[53]
Tr.	800	70 fs	Shadowgraphic imaging	Off	G=20nm L = 100 nm	70	[49]

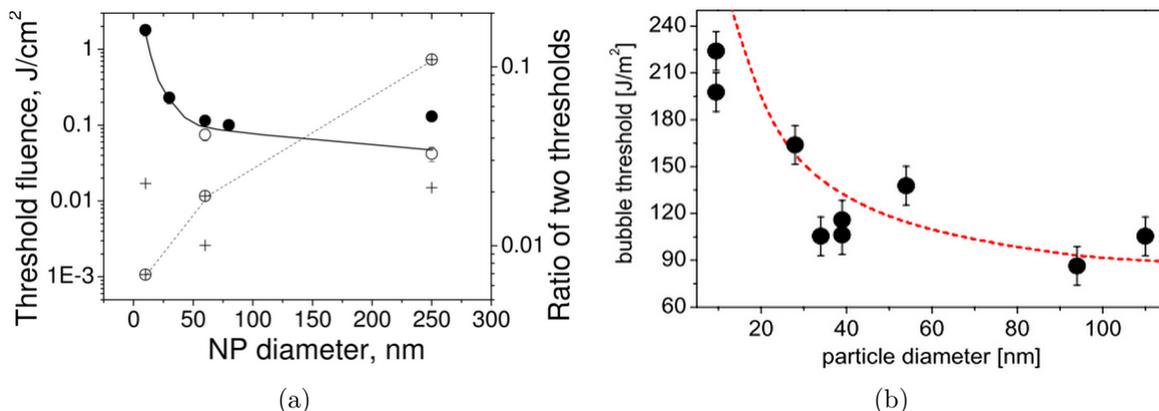


Figure 2.7 Seuils de cavitation en fonction du diamètre des nanoparticules (a) pour une irradiation à 0.5-10 ns en-résonance (532 nm) et (b) pour une irradiation à 100 fs en-résonance (400 nm) Les deux présentent une courbe décroissante monotone [6]

L'agglomération diminue également le seuil de cavitation. Les couches de vapeur individuelles sont directement agrégées en une seule bulle. La bulle se développe avec une taille comparable à celle de l'agglomérat et doit compenser une tension de surface bien inférieure à la nanoparticule individuelle.

Lukianova-hleb rapportent une discontinuité dans le temps de vie des bulles ainsi qu'un seuil minimal à 9 ± 1 ns [42]. Ceci est contraire à la théorie classique de nucléation qui prédit une décroissance graduelle du diamètre vers zéro. Ils expliquent ce palier par une expansion minimale requise de la couche de vapeur pour compenser la pression extérieure. Metwally et al. apportent une interprétation différente : la pression de Laplace ne peut être utilisée pour expliquer l'absence de bulle car elle demande par principe la présence d'une interface gaz-liquide. Elle serait due selon eux aux interactions à longue portée des molécules d'eau, agissant comme une force de rappel [54].

Influence de la durée de l'impulsion d'irradiation

L'augmentation de la durée de l'impulsion engendre une augmentation de la fluence seuil de cavitation. Cette tendance a été observée pour des irradiations en-résonance et hors-résonance [48] bien que les mécanismes soient différents.

En résonance, le facteur principal est le temps caractéristique de relaxation. Pendant la durée du pulse, de l'énergie est déjà dissipée dans le milieu et doit être compensée par une fluence plus élevée. Lorsque formation de la bulle (0.05-0.1ns)[42] est plus courte que la durée

de l'impulsion, elle pourrait produire un phénomène d'écrantage (diffusion) qui dévierait une partie du faisceau pompe.

Dans le cas hors-résonance à 200 mJ/cm^2 , le diamètre d'une bulle autour d'une nanoparticule de 100 nm passe de 750 nm à 380 nm lorsque l'impulsion s'élargit de 40 fs à 1ps [48]. Cela s'explique par l'efficacité plus basse d'une impulsion picoseconde à ioniser l'eau et y déposer son énergie. L'auteur va même plus loin et étudie la prédominance d'un des deux mécanismes de génération de bulles (par chauffage ou génération de plasma) en fonction de la durée d'impulsion. Chaque mécanisme se distingue par sa dépendance en la polarisation de l'impulsion. L'amplification de champ maximale pour une polarisation circulaire est $1/\sqrt{2}$ fois inférieure à une polarisation linéaire. La génération de plasma suit la même tendance ce qui influence à terme l'énergie déposée et la taille de la bulle. Les diamètres des bulles autour des nanoparticules d'or 100 nm de diamètre soumises à des impulsions de 800 nm de 45 fs à 8.8 ps sont analysés. Il a pu être montré que la formation de plasma dominait la génération de bulle pour des impulsions inférieures à la picoseconde.

Dépendance à la longueur d'onde d'irradiation

L'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur les mécanismes de génération de bulles a peu été étudiée expérimentalement. La principale contrainte repose sur le matériel : des instruments précis pour générer l'impulsion à différentes longueurs d'onde et les éléments optiques (lentille, miroir ...) adaptés. De plus, les études théoriques de cavitation dans de l'eau [7, 8] ou une solution de nanoparticules [26] prédisent une dépendance ni linéaire ni polynomiale mais en forme de paliers. La hauteur de ces paliers diminue lorsque la longueur d'onde augmente de 30 mJ/cm^2 entre 800 et 820 nm avant de rester stable jusque 900 nm [26]. Pour mesurer cette différence expérimentalement, il est nécessaire de mesurer le seuil de cavitation sur une large plage de longueur d'onde et par petits incréments.

La structure en paliers s'explique par le processus de cavitation de l'eau, l'ionisation multiphotonique étant un des principaux mécanismes de formation de plasma. Lorsque la longueur d'onde augmente, il existe des paliers à partir desquels un photon supplémentaire est nécessaire pour réunir suffisamment d'énergie pour exciter un électron. On observe une augmentation brusque de la fluence de cavitation à ces longueurs d'onde. Cette tendance a été observée expérimentalement par Linz et al dans de l'eau pour un régime nanoseconde [7]. La figure 2.8a représente la fluence seuil de cavitation dans l'eau en fonction de la longueur d'onde entre 725 et 1025 nm. La cavitation est détectée par la méthode de déviation du faisceau sonde, permettant d'établir un critère de détection à des bulles de 150 nm de dia-

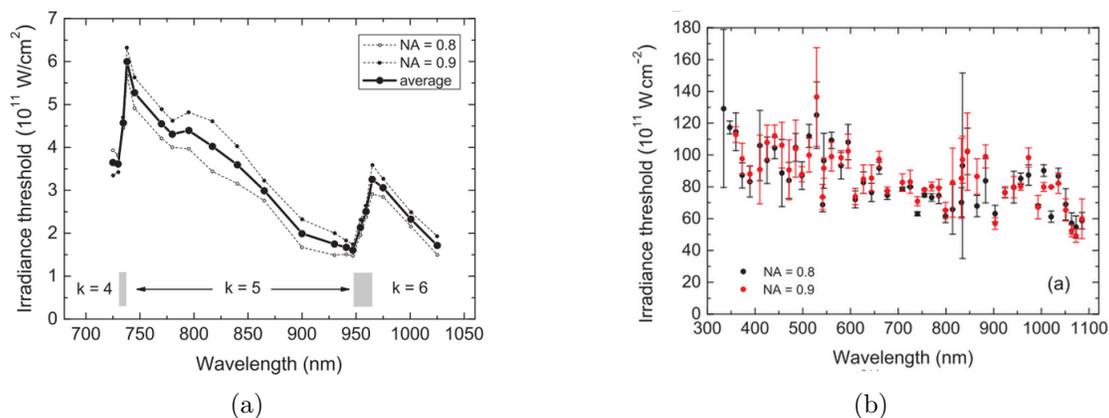


Figure 2.8 Le rôle de l’ionisation multiphotonique dans le processus de cavitation a été vérifié expérimentalement par une structure en paliers du seuil de cavitation dans un régime nanoseconde (a) [7] mais non dans (b) un régime femtoseconde [8]. La décroissance générale dans les deux figures s’explique par le taux ionisation en avalanche plus élevé pour les grandes longueurs d’onde.

mètre. Le faisceau pompe est obtenu par un oscillateur paramétrique optique, pompé par un SLM Nd:Yag (Continuum, Powerlite 8020) doublé en fréquence. À 738 et 965 nm, on distingue nettement les deux pics. Le seuil de cavitation augmente subitement lorsqu’un photon supplémentaire est nécessaire pour l’ionisation multiphotonique d’un électron.

En 2016, une expérience similaire a été réalisée par le même groupe pour un régime femtoseconde. Vogel et al. utilisent un amplificateur optique / paramétrique TOPAS, pompé par un laser Ti:Sa pour produire des impulsions entre 335 et 1085 nm d’une durée moyenne de 250 fs [8]. Les fluences de seuils de cavitation expérimentaux sont représentées à la figure 2.8b. On peut distinguer une tendance générale, une baisse de la fluence seuil à plus grandes longueurs d’onde mais les paliers prédits théoriquement ne sont pas discernables. Cette absence est toutefois attribuée par les auteurs à la complexité du système plutôt qu’aux erreurs de modélisations.

En conclusion, nous avons passé en revue les mécanismes physiques suivant l’irradiation de nanoparticules par impulsions ultra-brèves et les processus menant à la cavitation. Ensuite, les différents systèmes de détection de bulles ont été présentés. Comme il a pu être vu au tableau 2.1, la comparaison de leurs résultats n’est pas triviale en raison de la multiplicité des méthodes et des variables de l’expérience.

CHAPITRE 3 DESCRIPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET RÉSULTATS

3.1 Justification de l'étude et de la méthode

La littérature abonde de méthodes de détection de bulles sous-micrométriques. Ces méthodes varient fortement en résolution et en praticité. Nous avons vu que le SAXS permet d'avoir accès à l'expansion, la montée de température de la structure ainsi qu'aux transferts de chaleurs et son refroidissement mais au prix d'une analyse de donnée compliquée et d'un matériel conséquent, peu praticable au quotidien [6]. Les méthodes optiques comme la « *shadowgraphic imaging* » [23, 41] permettent une mesure directe des bulles avec une résolution spatiale entre 1 μm [23] et 0,8 mm [41]. Cependant, elles demandent une localisation des nanoparticules au centre du faisceau et dans le plan focal. Une faible portion des images obtenues est exploitable ce qui rend les mesures plus ardues.

Dans ce contexte, la déviation par faisceau sonde se présente comme une alternative simple et peu contraignante en terme de matériel et de technique. Elle fournit une mesure de la dynamique des bulles sur un ensemble de nanoparticules. Des études précédentes se concentrent sur l'étude des particules individuelles [51, 44, 3] mais la déviation d'un faisceau sonde sur une nanoparticule individuelle peut poser des problèmes de sensibilité. Les seuils expérimentaux rapportés par Lukiovana-Hleb et al. sont d'un ordre de grandeur au-dessus de leurs modélisations. Un autre désavantage est l'hétérogénéité de l'échantillon. Une étude de nanoparticules individuelles demande un nombre conséquent de mesures pour aboutir à des statistiques concluantes.

Dans le cadre de cette étude, des nanoparticules d'or entre 20 et 200 nm sont étudiées. Les propriétés de cavitation de plusieurs d'entre elles, entre 80 et 200 nm, ont été précédemment mesurées par imagerie par shadowgraph à 800 nm pour des impulsions entre 70 fs et 5 ps. Ces résultats ont servi de base à l'optimisation du modèle multi-échelle de Dagallier et al [2]. Soumettre à nouveau ces nanoparticules à l'expérience permet ainsi de confronter les résultats plus récents aux publications précédentes et, en élargissant l'éventail de diamètres testé, valider le pouvoir de prédiction du modèle numérique pour des cas de figure sur lequel il n'a pas été optimisé. La seconde série d'expérimentation se penche sur les caractéristiques des nanoparticules d'alliage or-argent. Les propriétés optiques de ces alliages et leur fabrication ont déjà fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales dans le laboratoire. Leurs fonctions diélectriques et leurs spectres ont été modélisés et validés expérimentalement

avec une excellente concordance [55]. Bien qu’elles aient déjà révélé leur utilité en biotechnologie médicales [14], il n’existe pas encore d’étude du seuil de cavitation de ces nanoparticules dans la littérature.

Enfin, un critère de seuil de cavitation doit être défini. Dans les développements numériques, il est régulièrement basé sur une valeur de référence de densité de plasma $\rho = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [26] ou à partir d’une température critique T_c [38] à laquelle le changement de phase s’effectue dans l’eau. Cependant, ces seuils ne sont pas directement comparables aux expériences qui sont limitées par la détection d’une bulle d’un diamètre minimum. Dans la littérature, le seuil expérimental est calculé de façon très diverse. Plech et al. [38]. détectent une discontinuité dans le transfert de chaleur entre la nanoparticule et son milieu par diffusion par rayons X. Pour l’imagerie par shadowgraph, il est défini comme la plus haute fluence à partir de laquelle aucune bulle ne peut être détectée [2]. Du côté des méthodes optiques, Siems et al le calculent comme la fluence à laquelle la section efficace d’extinction expérimentale égale celle théorique de l’eau à haute température [6]. D’autres fois, le seuil est associé à une description statistique. Lapotko le définit par une probabilité de 50% [51] d’observer une bulle, sans fournir de détails sur sa méthodologie. Vogel et al utilisent le même seuil et définissent les barres d’erreurs entre 10 et 90% de probabilité [8]. La notion de fluence même peut différer entre les sources, la fluence moyenne (F) ou la fluence pic (F_p) peuvent être utilisées avec $F = 2F_p$. Tout autant de définitions diverses qui ne peuvent pas être appliquées à n’importe quel système de détection. Ainsi, le développement d’une méthode de détection de bulles nécessite une définition claire d’un seuil expérimental. Dans cette étude, nous analyserons la signification et la pertinence d’une probabilité de détection et offrirons un modèle simple pour interpréter les résultats expérimentaux.

3.2 Synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules d’or sont synthétisées dans le laboratoire par réduction chimique du chlorure d’or (III) avec du citrate de sodium. Ensuite, de l’hydroquinone est ajoutée, un agent capable de réduire sélectivement l’or lorsque celui-ci est proche des germes. Cette méthode permet de créer des nanoparticules jusqu’à 200 nm de diamètre avec une excellente monodispersité et un grand contrôle de leur forme [56]. La synthèse d’alliage est réalisée par une procédure de croissance de germes en plusieurs étapes développée dans le laboratoire [57]. La composition est contrôlée pendant la synthèse par le rapport entre les précurseurs d’or et d’argent. Leur composition n’est pas totalement homogène, elle présente un coeur riche en or et une surface composée principalement d’argent mais leurs propriétés optiques sont

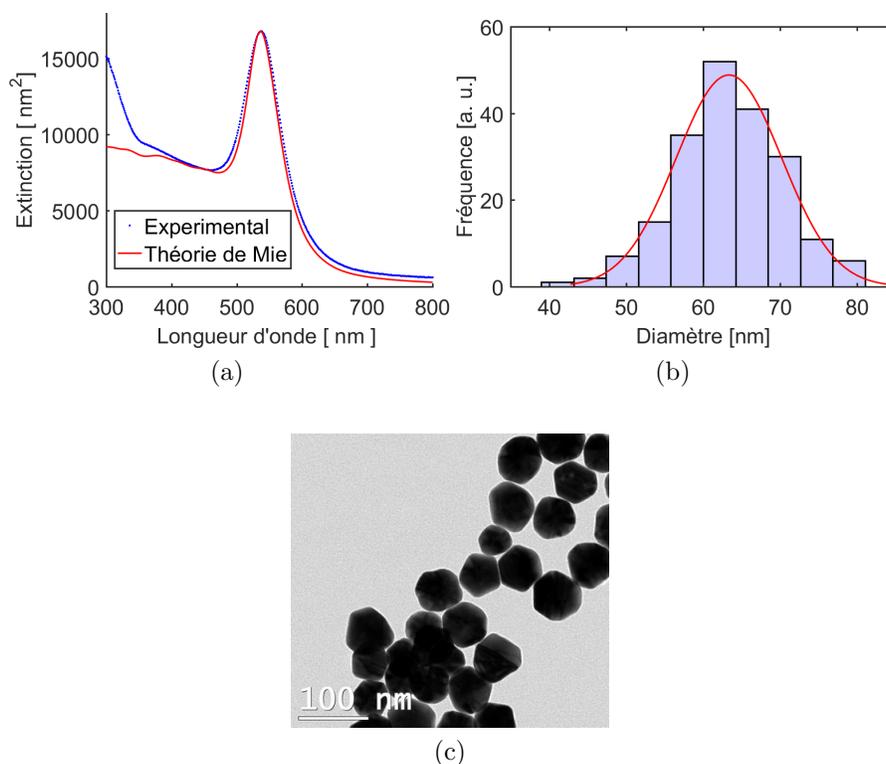


Figure 3.1 Les nanoparticules de 60 nm ont été caractérisées par leur (a) spectre d'extinction, (b) la distribution de tailles dans la solution et (c) leur forme à partir d'images de microscopie électronique en transmission.

semblables aux nanoparticules d'alliage homogène. Elles sont modélisées par la théorie de Mie avec une approche multi-couches. Les germes d'or de toutes les nanoparticules sont produits avec la méthode standard de Turkevich.

Les nanoparticules étudiées sont des nanoparticules d'or (AuNPs) entre 20 et 200 nm, et des nanoparticules or-argent (AuAG) de 63 nm dont le ratio d'or varie de 20 à 100%. Les nanoparticules sont caractérisées par leur spectre d'extinction, mesuré par spectrophotomètre (Epoch, Biotek) et comparé à la théorie de Mie comme représenté à la figure 3.1a. Les deux spectres y présentent une bonne concordance. Leur forme et leur dispersion de taille sont contrôlées par microscopie électronique en transmission (TEM). Un exemple d'image par TEM de nanoparticules de 60 nm est illustré à la figure 3.1c ainsi que l'historgramme de leur diamètre à la figure 3.1b. Le coefficient de variation CdV , défini comme l'écart-type de la distribution divisé par la taille moyenne, est inférieur à 15% pour presque tous les échantillons. Pour les calculs, les sections efficaces utilisées proviennent de la théorie de Mie. Les échantillons ont une concentration de $1,5 \cdot 10^9$ part/ cm^3 en moyenne. Celle-ci est choisie pour respecter une distance inter particulaire de $\sim 5 \mu\text{m}$ et minimiser les interférences entre les

bulles des nanoparticules [58]. Ils sont testés dans une cuvette en quartz de 1cm x1cm. Les caractéristiques de chaque échantillon sont décrites au tableau 3.1.

Tableau 3.1 Récapitulatif des caractéristiques des solutions de nanoparticules : le diamètre, la position du pic plasmon, le coefficient de variation (CdV) et la section efficace d’extinction calculée par la théorie de Mie

Nanoparticules	Diamètre [nm]	Pic [nm]	CdV [%]	σ_{ext} [nm ²]
AuNP 20	19	523	15 %	$3,70.10^2$
AuNP 40	40	527	19 %	$3,91.10^3$
AuNP 60	63	536	11 %	$1,68.10^4$
AuNP 70	75	541	10 %	$2,77.10^4$
AuNP 100	104	575	13 %	$5,90.10^4$
AuNP 150	155	649	7 %	$9,84.10^4$
AuNP 200	203	564	6 %	$1,64.10^5$
AuAg 20 :80	79	475	11 %	$4,43.10^4$
AuAg 33 :66	63	466	5 %	$2,5.10^4$
AuAg 50 :50	65	481	14 %	$2,19.10^4$
AuAg 80 :20	63	510	8 %	$1,71.10^4$

3.3 Description du montage

Nous avons vu que l’irradiation de nanoparticules permet de générer des bulles par interaction résonnante ou non-résonnante. Lorsque le laser pompe atteint l’échantillon hors-résonance, le mécanisme dominant de cavitation est une amplification de champ autour des nanoparticules. Ce champ favorise les phénomènes non-linéaires comme la phototisation des molécules d’eau et permet de générer un plasma fortement localisé au voisinage de la nanoparticule. Ce mécanisme nécessite des impulsions ultra-brèves [31]. Si la fluence du laser est suffisante, un claquage optique (*optical breakdown*) survient et une bulle est produite. De précédentes études théoriques [31] et expérimentales [23] rapportent la formation de bulle de l’ordre du micromètre et d’un temps de vie de quelques centaines de nanosecondes. Ces échelles de temps spatiales et temporelles rendent la déviation du faisceau sonde parfaitement adaptée pour cette mesure. Selon la théorie de Mie, une bulle d’un micromètre de diamètre dans l’eau possède une section efficace d’extinction de $1,7.10^6$ nm² ce qui a pour effet de dévier transitoirement un faisceau continu sondant l’échantillon proportionnellement à la taille de la bulle. Cette baisse temporaire d’intensité sur la photodiode est suffisamment lente pour être détectée par une photodiode ultrarapide, ce qui permet de s’épargner l’utilisation d’un laser à impulsions pour capturer ce signal. À la figure 3.2, on voit l’évolution du signal sur la photodiode en fonction de la fluence.

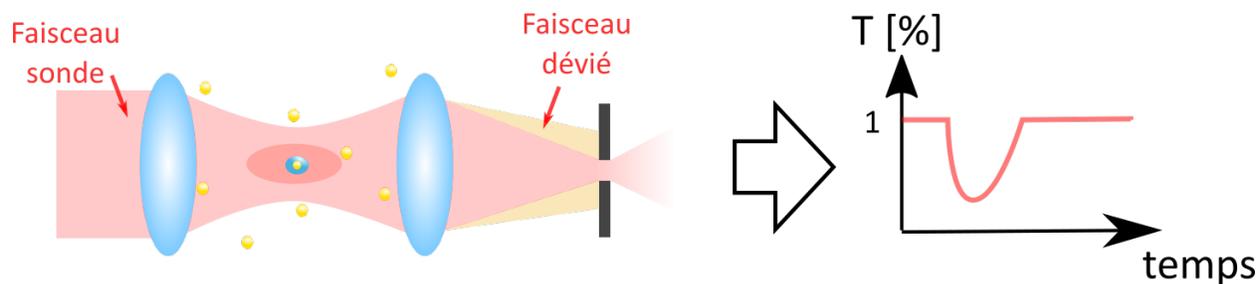


Figure 3.2 La présence d'une bulle dévie une partie du faisceau sonde qui est ensuite filtrée par le pinhole ce qui se traduit par une perte temporaire de transmission.

Le montage expérimental est le suivant. Un laser Ti:Sa amplifié (Spectra Physics, Hurricane) produit des impulsions de 110 fs à 800 nm à un taux de répétition de 10 Hz. Le laser pompe traverse un modulateur d'intensité, composé d'une lame demi-onde montée sur un moteur rotatif (NR360S, Thorlabs) et d'un polariseur. Un miroir 90 :10 dévie une partie du faisceau pour une mesure en temps réel de la puissance. Le laser sonde est un HeNe 5 mW, 633 nm (Thorlabs) qui traverse un élargisseur de faisceau (EF) et est aligné colinéairement avec la pompe. Les deux lasers sont focalisés dans l'échantillon, une cuvette de 1 cm en quartz (E), et passent par un filtre passe-haut (F) à la sortie qui enlève le laser pompe résiduel du signal. Les rayons des points focaux des deux lasers sont mesurés avec une lame de rasoir montée sur une table de translation (knife-edge technique) et sont de $3.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ pour le HeNe et $5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ pour la pompe, définis à $1/e^2$. Un pinhole de $10 \mu\text{m}$ (PH) filtre spatialement le faisceau après l'échantillon pour ne conserver que la fraction non déviée par les bulles de cavitation. Une photodiode à 2 GHz (SV2-FC, Thorlabs) et un oscilloscope (54616B 500 MHz, Agilent) collectent le signal.

Les mesures de bulles sont par essence très variables et demandent une collecte d'un grand nombre de données pour aboutir à des conclusions pertinentes. Face à la multitude de mesures à effectuer pour un large panel de puissance et de nanoparticules, il est profitable de mettre au point un système automatique de mesure et de traitement des données. Un programme Labview contrôle simultanément le moteur rotatif fixant la puissance du laser pompe, le puissance-mètre mesurant la puissance en temps réel et l'oscilloscope collectant le signal des bulles. Pour un échantillon et une puissance donnée, le programme permet d'enregistrer une centaine de signaux de bulles bruts, de les traiter et d'en déduire l'occurrence et la perte de transmission minimale. Les signaux sont mesurés pour un large panel de puissance en dessous et au-dessus du seuil de cavitation. Une mesure d'une quinzaine de points se fait en moins de 3 minutes.

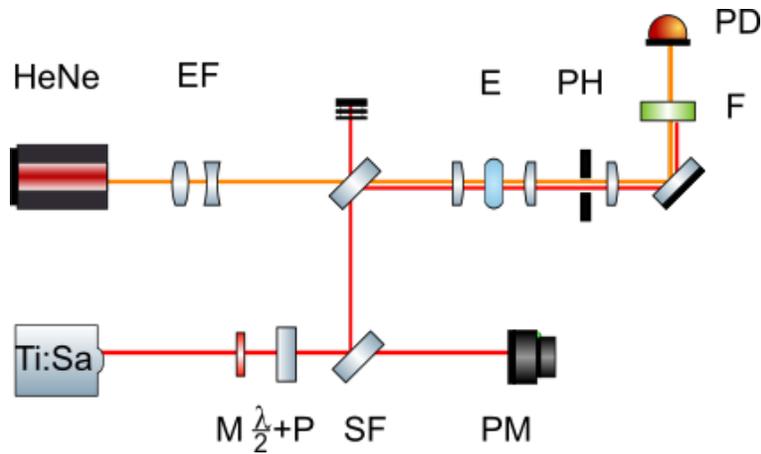


Figure 3.3 Schéma du montage expérimental, le laser pompe Ti:Sa et le laser continu HeNe sont alignés colinéairement avant d'atteindre l'échantillon et séparés par un filtre à la sortie

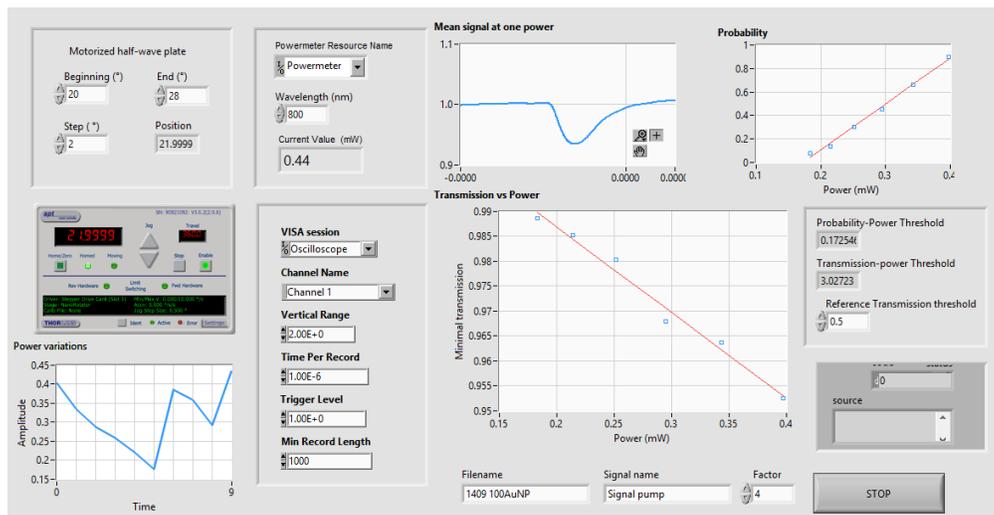


Figure 3.4 Interface du programme Labview - L'utilisateur peut ajuster les paramètres de l'oscilloscope, du puissance-mètre et le moteur rotatif. Les mesures sont affichées et traitées en temps réel.

3.4 Résultats

Pour des fluences proches du seuil de cavitation, l'apparition d'une bulle prend une nature statistique. On définit la probabilité de détection de bulles comme le nombre d'impulsions lasers générant un signal détectable dans l'échantillon. Le succès d'un évènement est caractérisé par une perte de transmission Δ telle que $\Delta \sim 3\sigma$ où σ la déviation standard du bruit. Un signal typique de bulle est détectable s'il engendre une perte de transmission de 2 %. Avec la loi de Beer-Lambert et en supposant la présence d'une seule bulle dans le volume

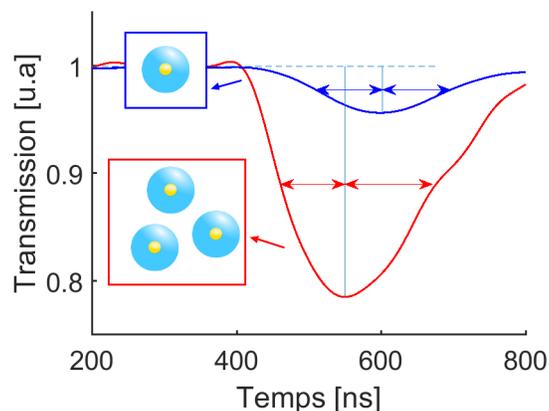


Figure 3.5 Dépendance en la fluence des signaux de diffusion des bulles. Le signal généré par des nano-bulles à faible fluence est symétrique et de faible intensité. À plus haute fluence (courbe bleue), la perte de transmission est plus forte et le signal présente une asymétrie (courbe rouge).

focal du faisceau sonde, celle-ci est détectable à partir d'un diamètre de 800 nm. La perte de transmission caractérisée par son amplitude le diamètre de la bulle et par sa largeur à mi-hauteur son temps de vie. Il est à noter que l'échantillon est une solution de nanoparticules soumises au mouvement brownien, ne permettant pas de contrôle sur leur position dans le volume focal. Le signal peut être produit par une bulle unique ou un ensemble de bulles. À la figure 3.5, on observe deux exemples de signaux du même échantillon mesurés respectivement à 110 % et 150 % de la fluence seuil. Le signal (courbe bleue) provient d'une bulle générée à basse fluence, le signal est faible et assez symétrique. Le second signal (courbe rouge), lui, est de plus grande amplitude et présente asymétrie avec une queue plus large. Comme nous le verrons à la section suivante, ce signal provient de la sommation de plusieurs bulles de différents temps de vie dues à l'irradiation d'un ensemble de nanoparticules.

Un exemple représentatif de la transmission moyenne et la probabilité de détection de bulles pour des nanoparticules d'or de 100 nm en fonction de la fluence est représenté aux figures 3.6a et 3.6b. La probabilité de détection de bulle se découpe en 3 régions : une zone de bruit (I), une zone de signal représenté par une augmentation rapide après un seuil de fluence (II) et enfin une zone de saturation où la probabilité est unitaire (III). La transmission moyenne n'en présente que deux : celle de bruit (I) suivie d'une croissance continue (II). Lorsque la probabilité de générer une bulle est de 1, une augmentation de la fluence permet de générer de bulles de plus grand diamètre, se traduisant par une baisse de transmission plus importante.

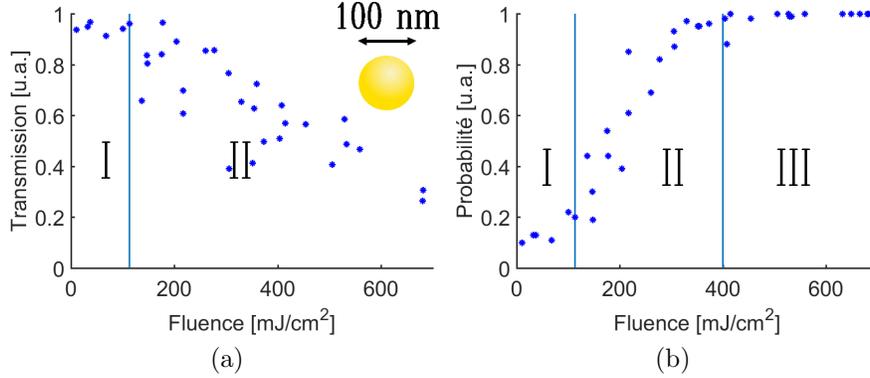


Figure 3.6 Transmission (a) et probabilité de détection de bulles (b) en fonction de l'énergie de l'impulsion pour des nanoparticules d'or de 100 nm. La région I ne contient que du bruit, la région II à ~ 100 mJ/cm² voit apparaître progressivement les bulles. Au-delà de 400 mJ/cm², on arrive dans la région III où chaque impulsion génère une bulle. Cette région ne se distingue pas dans la perte de transmission, le diamètre des bulles ne faisant qu'augmenter.

Le protocédurier expérimental ayant été défini, les mesures de transmission et probabilité de détection de bulles ont tourné autour de l'étude de 3 paramètres : le diamètre des nanoparticules sphériques, leur composition et la concentration de la solution. Pour l'influence du diamètre, les signaux des bulles formés par sept nanoparticules d'or entre 20 à 200 nm ont été mesurés. À la figure 3.7a, les résultats pour des nanoparticules de 40, 70 et 150 nm sont présentés. Il est intéressant de noter que les trois courbes présentent des pentes similaires mais décalées significativement horizontalement. À la figure 3.7b, trois solutions de nanoparticules identiques sont représentées mais avec des concentrations différentes : $1,4 \cdot 10^9$ (bleu foncé), $3,5 \cdot 10^8$ (bleu cyan) et $1,5 \cdot 10^8$ part/cm³ (jaune). On voit que les courbes présentent 3 pentes distinctes mais partent d'un seuil identique F_c . Elles permettent de rejeter la définition du seuil de cavitation à 50 % car elle serait dépendante de la concentration. Enfin, l'influence de la composition est illustrée à la figure 3.7c pour différents alliages d'or et d'argent de diamètre similaire. Nous pouvons déjà tirer quelques conclusions de ces premiers résultats. (i) Des nanoparticules identiques présentent des courbes semblables. (ii) La concentration de nanoparticules de la solution est proportionnelle à la pente de la courbe. (iii) Les alliages or-argent de différentes compositions affichent des comportements similaires en terme de cavitation.

La génération de bulle étant statistique, il est naturel de chercher une définition du seuil de cavitation expérimental de même nature. Nous avons abordé plus récemment deux cas provenant de la littérature où le seuil de cavitation est défini à 50 % par rapport à une probabilité de détection, par Vogel et al [8] et Lapotko [51]. Or, ces deux d'expériences sont

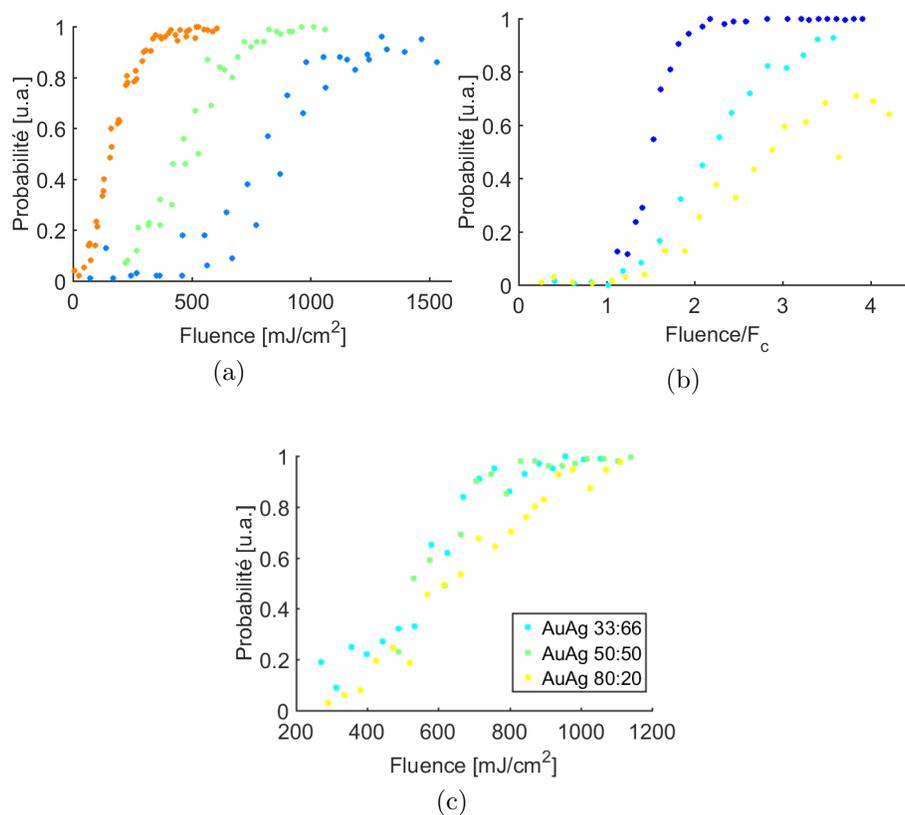


Figure 3.7 Influence du (a) diamètre, (b) de la composition et de (c) la concentration sur les signaux de bulles

de nature différente. La première est effectuée avec de l'eau et la seconde, une solution de nanoparticules. Pour comprendre les résultats de la figure 3.6b, il est nécessaire de prendre cet aspect en compte pour questionner plus profondément la nature probabiliste des expériences. À partir de ça, une description mathématique du montage expérimental peut être établie et servir de base pour l'analyse des données.

CHAPITRE 4 DISCUSSION DES RÉSULTATS

4.1 Approche théorique

Nous avons observé à la figure 3.6b que la croissance de la probabilité de détection de bulles n'est pas abrupte et peut s'étendre sur une large échelle de fluence entre 113 et 400 mJ/cm². Il n'est pas étonnant que l'observation expérimentale suffisamment précise d'un phénomène caractérisé par un seuil ne présente pas une pente aussi raide qu'une fonction escalier. Des fluctuations sont inhérentes aux variations d'énergie ou de profil transverse d'impulsions à impulsions. De plus, l'échantillon de nanoparticules est hétérogène. Il a été vu que le coefficient de variation des échantillons est en moyenne de 10 %. On peut s'attendre à ce que le seuil de cavitation pour une nanoparticule de 63 nm soit assez différent de celui d'une nanoparticule de 77 nm ce qui introduit des incertitudes dans les mesures. Cependant, ces propositions ne sont pas suffisantes pour justifier un écart de presque 300 mJ/cm² entre une probabilité de 0 à 1 d'observer une bulle.

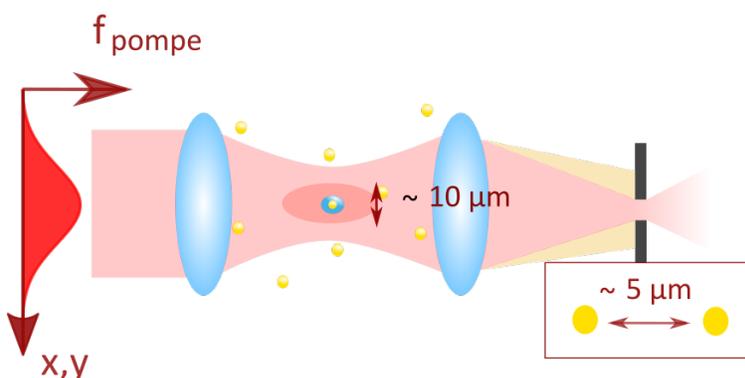


Figure 4.1 Le faisceau pompe présente une distribution spatiale gaussienne, seul un volume au centre du faisceau perçoit une fluence suffisante pour générer une bulle. Ce volume ne contient pas nécessairement un nombre important de nanoparticules, d'autant plus que la distance inter particulaire est de 5 μm correspond à la moitié de son diamètre.

L'explication de cette croissance lente réside dans les spécificités du montage. Dans cette étude, nous travaillons avec des nanoparticules en suspension dont la position exacte par rapport au faisceau est aléatoire et varie dans le temps. Le profil transverse du laser étant gaussien, la fluence d'irradiation est inhomogène dans la zone de détection, définie par le laser HeNe. Même à une fluence au-delà du seuil de cavitation, toutes les nanoparticules dans le volume focal du faisceau ne perçoivent pas suffisamment d'énergie pour générer une bulle. À la figure 4.1, seul le volume au centre du faisceau est irradié par une fluence suffisante pour

produire une bulle. Pour prendre cet aspect en compte, la première étape du raisonnement est d'estimer le volume soumis à une fluence suffisante pour générer une cavitation et, dans un second temps, le nombre de nanoparticules se trouvant dans ce volume.

Caractériser une solution par irradiation laser et détection de bulles est une technique déjà connue dans la littérature sous le nom de *Laser Induced breakdown detection* (LIBD). Elle consiste à focaliser un laser dans un milieu liquide ou gazeux contenant des particules de polystyrène ou d'alumine à une énergie insuffisante pour provoquer une cavitation dans le milieu. Cependant, des claquages optiques peuvent être observés même à faible énergie lorsque ces particules passent dans le volume focal. Ces évènements peuvent être comptés et enregistrés par un transducteur piézoélectrique [59] ou par spectroscopie via les émissions du plasma [60]. Ce comptage n'a, à notre connaissance, jamais été pris en compte pour la détection des nanoparticules. Le LIBD est couramment utilisé pour mesurer la concentration et caractériser ces particules en milieux aqueux ou des aérosols, là où le but de ce mémoire est la définition du seuil de cavitation d'un échantillon d'éléments connus à une concentration donnée.

4.1.1 Définition du volume effectif

Lorsque la fluence pic F_p dépasse la fluence critique F_c , seule une nanoparticule située dans la partie centrale du faisceau reçoit une énergie suffisante pour provoquer une cavitation. On définit alors le volume effectif $V_{eff}(f)$ comme le volume dans l'échantillon où la fluence locale est supérieure à F_c . Pour calculer ce volume effectif, on commence par écrire la distribution spatiale de la fluence en supposant une distribution spatiale gaussienne. La fluence locale en tout point r et z est décrit par la fonction $F_l(r, z)$ 4.1 et représenté à la figure 4.3a tel que

$$F_l(r, z) = f \frac{w_0^2}{w(z)^2} e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (4.1)$$

où f est la fluence pic (à $r = z = 0$) et $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{\pi w_0^2 / \lambda}}$ le rayon du faisceau à e^{-2} le long de l'axe z , défini par w_0 le rayon minimal du faisceau et λ la longueur d'onde d'irradiation. La dépendance temporelle n'est pas considérée en raison des différences d'échelle de temps entre le dépôt d'énergie (100 fs) par l'impulsion et la cavitation (1 ns) [2]. Le volume effectif est approximé par un ellipsoïde dont l'équation est

$$V_{eff} = \frac{4}{3} \pi r_c^2(f) z_c(f) \quad (4.2)$$

où $r_c(f)$ et $z_c(f)$ représentent la distance à laquelle la fluence $F(r, z)$ équivaut F_c , ces valeurs dépendent toutes deux de la fluence pic f . À une valeur de f donnée, on écrit alors les

conditions frontières de l'ellipsoïde

$$F_c = F(r = r_c(f), 0) \quad (4.3)$$

$$= F(0, z = z_c(f)) \quad (4.4)$$

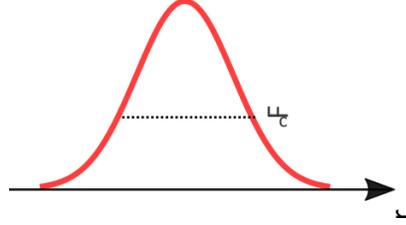


Figure 4.2 Distribution spatiale du faisceau pompe gaussien à $z=0$. Lorsque la fluence pic augmente de f_1 à f_2 (avec $f_2 > f_1 > F_c$, la fluence critique), le volume effectif (zone colorée) augmente. Toute nanoparticule dans cette zone est susceptible de produire une bulle.

En utilisant 4.3 et 4.4 dans 4.1, on trouve

$$r_c^2(f) = \frac{w_0^2}{2} \ln \frac{f}{F_c} \quad (4.5)$$

$$z_c(f) = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \sqrt{\frac{f}{F_c} - 1} \quad (4.6)$$

Le volume effectif est alors

$$\rightarrow V_{eff}(f) = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{w_0^4}{\lambda} \ln\left(\frac{f}{F_c}\right) \sqrt{\frac{f}{F_c} - 1} \quad (4.7)$$

Il est à noter que l'approximation de l'ellipsoïde permet une formulation analytique simple. Un calcul précis du volume efficace basé sur l'expression 4.1 n'apporte que des modifications mineures au résultat final.

Il est intéressant de noter qu'à une fluence pic correspond à 1,5 fois la fluence seuil, le volume effectif correspond à 5 % du volume focal. En considérant des solutions avec des concentrations de l'ordre de 10^9 part/cm³, le volume effectif contient à cette fluence en moyenne 1,2 nanoparticule contrairement à 24 pour le volume focal. Ces ordres de grandeur expliquent la nécessité du comptage des nanoparticules dans la modélisation. Un autre aspect à ne pas oublier est que la détection est faite via un second laser continu et d'intensité constante et dont le volume focal est limité. La figure 4.3b nous apprend également qu'il faut atteindre quatre fois la fluence seuil pour que le volume effectif atteigne le volume focal

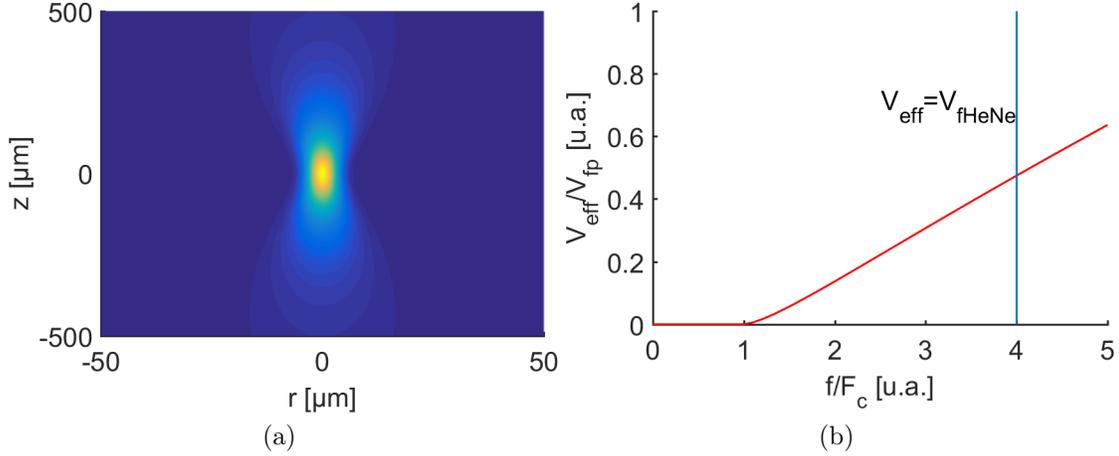


Figure 4.3 (a) Distribution normalisée de la fluence $F(r,z)$ (b) Rapport entre le volume effectif et le volume focal du laser pompe, la ligne verticale la fluence à partir de laquelle le volume effectif égale le volume focal du laser sonde V_{fHeNe}

du laser sonde, ce qui nous assure de ne pas compter des nanoparticules dont les bulles ne peuvent pas être détectées.

4.1.2 Nombre de particules dans le volume effectif

En considérant qu'une nanoparticule soumise à une fluence $f > F_c$ génère obligatoirement une bulle détectable, la nature statistique de la détection de bulles est directement réduite à la présence d'une nanoparticule dans le volume V_{eff} . Ce problème peut se formuler simplement par une distribution binomiale [59] ou une distribution de poisson [61]. Posons dans ce cas le paramètre comme suit : le volume d'intérêt V_{eff} , le volume d'une nanoparticule v_{np} et la concentration c . On considère les n emplacements possibles dans le volume d'intérêt avec $n = V_{eff}/v_{np}$ et $p = cv_{NP}$ devient la probabilité de trouver une nanoparticule à un de ces emplacements. La probabilité d'avoir N particules dans le volume V_{eff} s'écrit par la loi binomiale [59]

$$P[N = k] = \binom{n}{k} (cv_{NP})^k (1 - cv_{NP})^{n-k} \quad (4.8)$$

Le volume effectif est de plusieurs ordres de grandeur au-dessus du volume d'une nanoparticule. Pour un rayon de $5\mu m$, il est de $\sim 10^4 \mu m^3$ contre $\sim 4 \cdot 10^{-3} \mu m^3$. On en déduit que $n \rightarrow \infty$ et $p \rightarrow 0$. Nous pouvons sous ces conditions approximer la loi binomiale par une loi de Poisson de paramètre $\mu = np = cV_{eff}$. Ce paramètre μ s'interprète comme le nombre moyen de nanoparticules présentes dans le volume V_{eff} . La distribution de Poisson s'écrit

alors

$$P[N = k] = e^{-\mu} \frac{\mu^k}{k!} \quad (4.9)$$

La probabilité d'avoir au moins une nanoparticule dans le volume V_{eff} s'écrit

$$\begin{aligned} P_{N \geq 1} &= 1 - P_{N=0} \\ &= 1 - e^{-\mu} = 1 - e^{-cV_{eff}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Nous obtenons une expression de la probabilité de détection de bulles dépendant des paramètres d'irradiations avec ω_0 , f et λ et des propriétés des nanoparticules avec c et F_c . La dépendance en la fluence est dissimulée dans le paramètre μ qui dépend du volume effectif. Lorsque la fluence pic dépasse la fluence critique F_c , le volume effectif devient non-nul et des nanoparticules sont susceptibles de produire des bulles. La croissance de la courbe dépend fortement de la concentration et, par l'intermédiaire de V_{eff} du rayon minimal du faisceau w_0 et de λ .

On pourrait s'étonner de ne trouver aucune caractéristique des nanoparticules autre que leur volume, comme le matériau ou la section efficace, dans le développement ci-dessus. L'explication est que toute la physique et les propriétés de la cavitation sont cachées dans le paramètre F_c qui caractérise la fluence à laquelle une bulle détectable est générée. Ces mécanismes ont déjà été décrits, modélisés et calculés [4, 2]. L'approche développée ici permet de décrire le lien entre F_c et les courbes expérimentales par rapport aux spécificités techniques du montage et d'en justifier leur interprétation.

4.1.3 Vérification du modèle

En se basant sur cette description de la probabilité de détection de bulles, trois solutions de nanoparticules identiques de concentrations différentes ont été testées. À la figure 4.4, on observe les 3 courbes partant d'une même fluence seuil et dont les croissances sont proportionnelles à leur concentration. Pour une fluence donnée et donc un volume effectif fixe, la probabilité qu'il y ait au moins une nanoparticule dans ce volume devient plus élevée à plus forte concentration. Le seuil se déduit de la convergence des courbes.

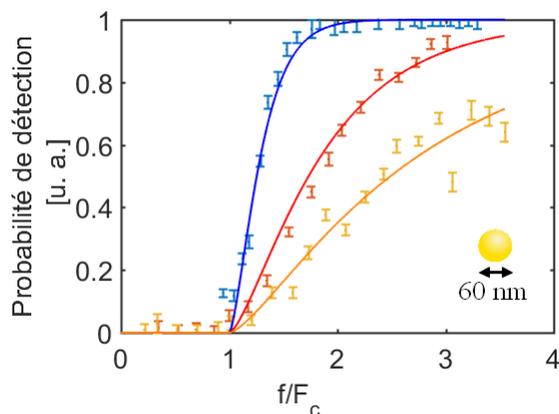


Figure 4.4 Effet de la concentration sur la probabilité de détection de bulles. Une augmentation de la concentration diminue le nombre moyen de nanoparticules dans le volume effectif et par là, la pente de la courbe. Les courbes présentent des concentrations de $1,4 \cdot 10^9$ (bleu foncé), $3,5 \cdot 10^8$ (rouge) et $1,5 \cdot 10^8$ part/cm³ (orange).

La largeur du faisceau ω_0 est un paramètre critique car celui-ci est présent à la quatrième puissance dans l'équation 4.2. Le modèle est testé sur cet ensemble de mesures en optimisant ω_0 . Il est intéressant de noter que la grandeur w_0 fournie par l'algorithme est de $4,76 \pm 0,1 \mu\text{m}$, ce qui la situe dans l'intervalle de confiance de la mesure expérimentale de $5 \pm 0,5 \mu\text{m}$, avec de plus petites barres d'erreurs. Cette valeur restera celle utilisée dans la suite des mesures. La probabilité de présence des nanoparticules se révèle être une interprétation cohérente des courbes expérimentales. Le seuil de cavitation se révèle être le début de la courbe et non associé à une probabilité de 50 % qui est une valeur dépendant fortement du montage et de la concentration de l'échantillon.

4.2 Influence de la taille des AuNPs

En se basant sur cette méthodologie, les seuils de cavitation pour les 7 nanoparticules d'or entre 20 et 200 nm sont déduits des courbes expérimentales de probabilité et représentés à la figure 4.5. La fluence critique varie de presque un ordre de grandeur sur cette gamme de diamètres. Elle présente une forme de *bathtub* avec un minimum à 150 nm qui s'affirme être le design optimal pour des nanoparticules d'or et une augmentation rapide vers les plus petits diamètres. En dessous de 60 nm, la fluence seuil dépasse les 400 mJ/cm^2 pour atteindre 840 mJ/cm^2 pour les nanoparticules de 20 nm.

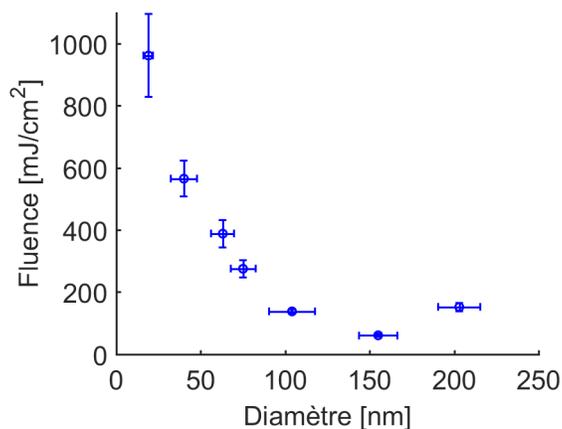


Figure 4.5 Le seuil de cavitation présente un minimum pour une nanoparticule de 150 nm. Les barres d'erreurs représentent le double de la déviation standard de la fluence seuil et du diamètre de la nanoparticule.

La tendance de cette courbe peut être comprise simplement à l'aide de la théorie de Mie. À la figure 4.6a, on peut voir le maximum de l'amplification de champ en fonction du diamètre de la nanoparticule. Celle-ci présente un maximum pour les nanoparticules de 150 nm. On peut à partir de là estimer le seuil de cavitation en utilisant une approximation simple. Si on utilise comme critère de cavitation une densité d'électrons de 10^{21} cm^{-3} , on peut calculer la fluence théorique nécessaire pour induire une cavitation dans de l'eau pure [26]. Ce calcul publié précédemment prend en compte le taux de photoionisation en utilisant la théorie de Keldysh, les collisions entre électrons, les recombinaisons et la diffusion du plasma. Pour adapter cela au cas d'une solution de nanoparticules, on divise cette fluence par le carré de l'amplification de champ. On peut alors estimer le seuil de cavitation pour différents diamètres de nanoparticules et obtenir la courbe bleue en tirets à la figure 4.6b.

Cependant, en utilisant ce modèle simple, on remarque que les valeurs de seuils sont systématiquement inférieures à l'expérience. Cela s'explique facilement par le choix du critère de

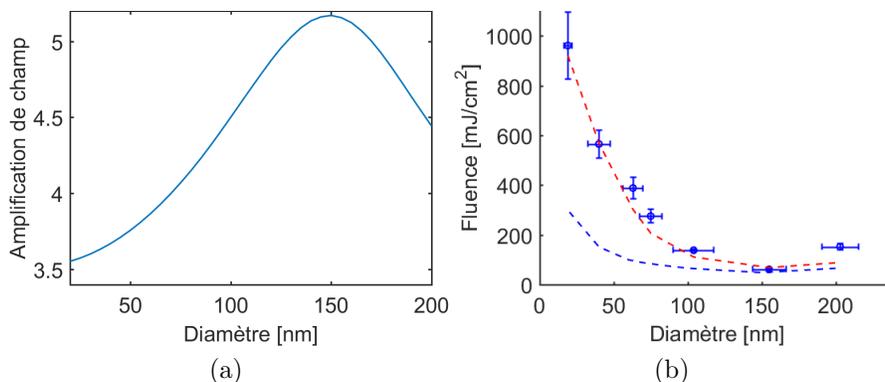


Figure 4.6 (a) Amplification de champ locale au voisinage des nanoparticules selon la théorie de Mie (b) Seuils de cavitation mesurés (croix) et calculés par l'approximation de l'amplification de champ (courbe bleue) et par le modèle multi-échelle (courbe rouge)

cavitation qui est une densité de plasma. Les seuils expérimentaux correspondent eux à la détection de bulles à partir de 800 nm de diamètre et sont donc naturellement plus élevés. De plus, un deuxième phénomène doit être pris en compte : l'écrantage par le plasma (*plasma shielding*). L'écrantage par le plasma est un phénomène plasmonique bien connu. Pendant l'irradiation, la présence du plasma généré autour de la nanoparticule par le début de l'impulsion modifie la permittivité locale de l'eau. À son tour, celle-ci affecte l'amplification de champ et altère son interaction avec l'impulsion femtoseconde. L'effet en découlant est une diminution de l'amplification de champ locale ce qui entraîne une augmentation du seuil de cavitation. Pour prendre cet effet en considération, des calculs 3D sont nécessaires comme réalisés par le modèle multi-échelle développé précédemment dans le labo [2].

Les contraintes de diamètre de bulle minimal et l'écrantage par le plasma sont prises en compte dans le modèle multi-échelle. Le modèle utilisé ici calcule la déposition d'énergie par impulsions ultra-brèves et la dynamique des bulles. L'énergie déposée par irradiation dans la nanoparticule et dans l'eau environnante est calculée. Le changement de permittivité de l'eau et la distribution du plasma sont évalués à chaque instant. À partir de cela, les conditions initiales de la dynamique de la bulle sont déterminées et un système d'équations différentielles calcule la dynamique de la bulle. L'objectif est de pouvoir prédire les seuils dans des configurations variées. Faute de données expérimentales, ce modèle n'avait pas encore pu être utilisé pour des nanoparticules entre 20 et 80 nm hors-résonance.

Sous l'hypothèse que les seuils de cavitation pour toutes les expériences correspondent à un même diamètre minimal de bulle détectable d_{min} , les résultats prédits peuvent être comparés directement aux expériences. À la figure 4.6b, la ligne en tirets rouge correspond aux fluences permettant pour chaque nanoparticule d'or de générer une bulle d'au moins 800 nm

de diamètre. Ce qui est à noter est la bonne concordance des résultats expérimentaux et de la courbe théorique sachant que le modèle a été optimisé sur des ensembles de données mesurés avec des paramètres d'irradiations variés et une technique d'imagerie par shadowgraph fondamentalement différente de celle utilisée dans ce travail.

4.2.1 Modèle multi-échelle

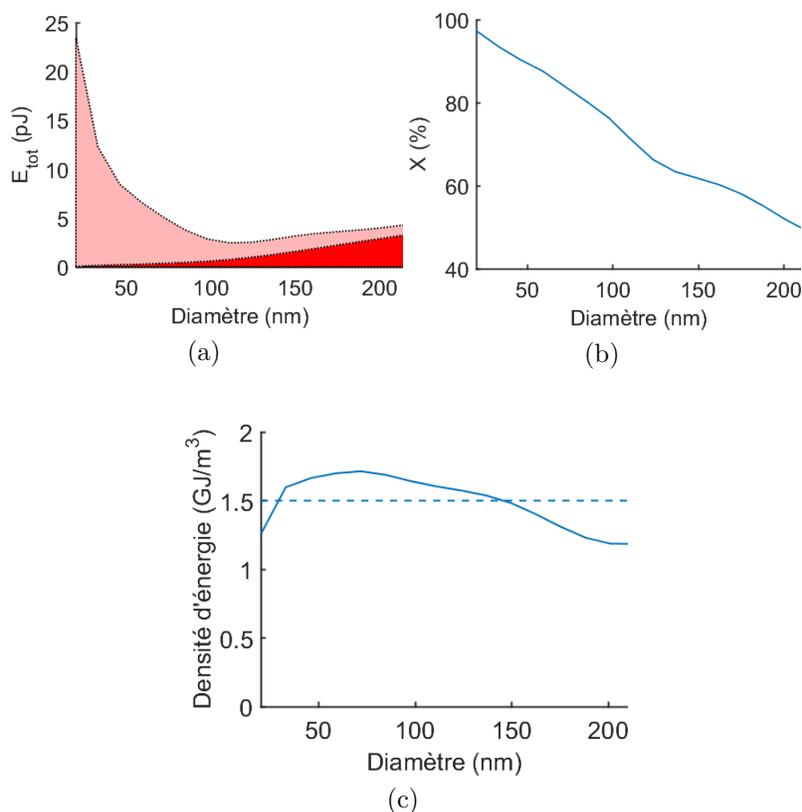


Figure 4.7 (a) Énergie totale déposée dans la nanoparticule au seuil de cavitation, les surfaces rouge et rose représentent respectivement l'énergie déposée sous forme de chauffage ou par la formation de nanoplasma. (b) X représente le pourcentage de l'énergie totale déposée qui est dissipée dans l'onde de choc. La figure (c) représente la densité d'énergie au seuil de cavitation, présente dans la couche de vapeur formée autour de la nanoparticule.

Grâce au modèle théorique, nous allons pouvoir étudier l'influence du diamètre sur des variables internes du modèle de cavitation qui sont inaccessibles par l'expérience comme l'énergie totale, la partie dissipée dans l'onde de choc et la densité d'énergie.

À la figure 4.7a, on observe l'évolution de l'énergie totale déposée dans la nanoparticule au seuil de cavitation en fonction du diamètre. Elle nous indique que pour obtenir une bulle

de 800 nm, une énergie d'à peu près 20 pJ doit être déposée dans une NP de 20 nm de diamètre. À 200 nm de diamètre, cette énergie descend à 5 pJ. Cette énergie est présente sous la forme d'un chauffage de la nanoparticule, représentée par la surface en jaune, et la formation d'un nanoplasma, représentée par la surface rouge. Le chauffage de la nanoparticule est pratiquement inexistant pour des petits diamètres avant de croître, ce comportement est dû à l'augmentation de la section efficace d'absorption avec le diamètre. La formation de plasma joue un rôle conséquent dans la cavitation des petites nanoparticules. Lorsque la taille des NPs est réduite, l'amplification de champ proche a une portée plus courte et réduit le volume où se produit la formation de nanoplasma. On voit en conclusion que les petites NPs sont un moins bon vecteur d'énergie entre l'impulsion et la formation de bulles et que la formation de plasma est le mécanisme dominant de cavitation.

Après le dépôt d'énergie dans la NP, une fraction de cette énergie est dissipée après une centaine de picosecondes sous la forme d'une onde de choc. La figure 4.7b nous indique que cette portion est conséquente pour les petites NPs au seuil de cavitation, due à la quantité importante d'énergie déposée.

L'énergie restante se retrouve sous la forme d'une densité d'énergie présente dans la couche de vapeur formée autour de la nanoparticule comme représenté à la figure 4.7c. On retrouve un résultat important du modèle : la densité d'énergie est à peu près constante pour tous les diamètres [2]. Malgré une variation d'un ordre de grandeur du diamètre, elle oscille entre 1 et 2 GJ/m³ et va permettre de soutenir la croissance de la bulle jusqu'à 800 nm.

4.3 Influence de la composition

Tableau 4.1 Récapitulatif des caractéristiques des solutions de AuAgNPs

Composition	Diamètre [nm]	Seuil de cavitation [mJ/cm ²]	Erreur [mJ/cm ²]
AuAg 20 :80	79	220	± 19
AuAg 33 :66	63	361	± 38
AuAg 50 :50	65	410	± 38
AuAg 80 :20	63	380	± 32
AuNP	63	350	± 44

Les seuils de cavitation pour les nanoparticules d'alliage or-argent sont repris à la table 4.1. En variant la composition d'or de 20 à 100 %, les seuils restent sensiblement égaux. Cette absence de variations marquées peut être comprise comme une conséquence de l'interaction

hors-résonance. Le changement du matériau d'une nanoparticule s'interprète comme un changement de la fonction diélectrique, décrivant la polarisation et la dissipation d'énergie dans le milieu. En faisant varier la composition, on modifie la position du pic plasmon de la nanoparticule, la faisant varier pour une nanoparticule de 63 nm entre 439 (argent pur) et 535 nm (or pur). Dans un mécanisme de cavitation par chauffage de la nanoparticule, une seule des nanoparticules aurait pu avoir un pic plasmon proche de la longueur d'onde du laser et aurait eu un seuil de cavitation bien plus bas que les autres. Dans le cas d'une irradiation hors-résonance à 800 nm, on se situe hors de la région de longueur d'onde de haute absorption. Le principal effet est l'amplification de champ qui s'avère faiblement dépendant de la fonction diélectrique des matériaux plasmoniques [32].

Une dernière chose à noter est le seuil légèrement plus bas de la nanoparticule AuAg 20 :80 qui s'explique aisément après les mesures du diamètre par TEM. Il s'est avéré qu'elle était d'un diamètre de 16 nm plus élevé que les autres. Comme il a été vu à la section précédente, une augmentation de diamètre en dessous de 150 nm diminue le seuil de cavitation.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

L'objectif de cette maîtrise est la mesure des seuils de cavitation expérimentaux des nanoparticules irradiées hors-résonance par impulsions ultra-brèves (110 fs). Pour réaliser cet objectif, la méthode de déviation de faisceau sonde a été choisie. L'alignement colinéaire d'un laser pompe à impulsion ultra-brèves avec un laser continu HeNe permet d'enregistrer la réponse optique de l'échantillon avec un minimum de manipulation technique.

Le principe du montage est le suivant. Un laser pompe excite l'échantillon de nanoparticules hors-résonance, induisant une amplification de champ proche et générant un nanoplasma à leurs pôles. À une fluence suffisante, un claquage optique se produit et induit une cavitation. Les bulles formées atteignant un diamètre de $\sim 0,8 \mu\text{m}$ sont détectées par la déviation temporaire du laser sonde qu'elles provoquent. La perte de transmission du laser sonde dans l'échantillon est caractéristique des bulles, de leur diamètre et de leur temps de vie. En plus de la transmission, la probabilité de détection de bulle a été mesurée. Elle est définie comme le nombre d'impulsions du laser pompe générant un signal détectable de bulles. Bien que déjà utilisé dans la littérature, le seuil de cavitation est régulièrement associé à 50% de probabilité de détection sans détails supplémentaires. La notion de probabilité de détection est peu étayée et comporte des trous méthodologiques.

Pour fournir une définition non arbitraire du seuil de cavitation, une approche analytique a été mise en place. La probabilité de détection de bulles est associée au nombre de nanoparticules dans l'échantillon dans un volume irradié à une fluence suffisante. Il s'est avéré que la probabilité de détection était principalement due à la distribution spatiale des nanoparticules dans le volume effectif. À partir de ça, une définition claire du seuil de cavitation a pu être établie et servir de base aux analyses. Plutôt que d'observer uniquement la bulle dont le diamètre est à la limite de résolution de l'appareil, la courbe de probabilité est entièrement mesurée et converge vers la fluence seuil. La nécessité de mesurer une probabilité d'événements implique de recueillir beaucoup de données. Pour y parvenir, un programme Labview connecté à un appareil de contrôle et deux appareils de mesure a été élaboré. Une prise de mesure pour un échantillon est automatique, couvre une large gamme de fluence et peut être réalisée en moins de trois minutes.

Partant de cette méthodologie, de nombreuses nanoparticules ont été testées. En premier, l'influence de la concentration a permis de valider la modélisation théorique du montage. La

dépendance du seuil de cavitation dans le diamètre des nanoparticules d'or a été testée sur une gamme de taille entre 20 et 200 nm, plus étendue que les précédentes études expérimentales. Les résultats confirment un seuil de cavitation minimum pour les nanoparticules d'or de 150 nm. Cette valeur augmente rapidement pour les plus petites NPs, en faisant des candidats moins intéressants pour le traitement des tissus biologiques. Enfin, l'influence de la composition des nanoparticules pour laquelle nous n'avons pas de prédictions théoriques précises a été testée. Il a pu être montré que les nanoparticules d'alliage or et argent ne différaient pas de comportement en terme de cavitation, pourvu qu'ils aient la même forme et le même diamètre.

Enfin, une partie des résultats a pu être directement comparée au modèle numérique multi-échelle développé précédemment dans le laboratoire[2]. Les propriétés des nanoparticules d'or sont déjà bien connues et leurs caractéristiques de cavitation ont déjà pu être stimulées pour des impulsions ultra-brèves hors-résonance. Le modèle multi-échelle a pu être testé une nouvelle fois pour cet ensemble de données plus récent avec à la fois des conditions d'irradiations différentes et un panel plus large de nanoparticules que ceux sur lesquels il avait été optimisé. Les valeurs prédites ont montré une excellente concordance avec les résultats expérimentaux de cette maîtrise.

5.2 Limitations de la solution proposée

La principale contrainte provient de la limite de résolution du système de détection. Il se classe dans la même échelle de précision que plusieurs autres méthodes comme l'imagerie par shadowgraph avec un diamètre de bulle minimal détectable à 800 nm. Aussi, elle ne permet pas une mesure directe des bulles mais plutôt une description de leur dynamique. Ensuite, la construction complète de la courbe de probabilité fait intervenir des fluences jusqu'à 4 fois supérieures à la fluence de cavitation. Soumises à ces hautes énergies, il est très probable que les nanoparticules ne conservent pas leur intégrité. Cependant, il n'est pas nécessaire de soumettre les nanoparticules à de si hautes fluences pour mesurer leur seuil même si cela permet d'améliorer l'interpolation des données. De plus, au vu de l'ordre de grandeur de la concentration de nanoparticules dans l'échantillon et du faible nombre irradié à chaque impulsion, l'échantillon peut être utilisé pour de nombreux tests avant d'observer une dégradation visible des résultats. Malgré cela, il est prudent de garder à l'esprit cet aspect potentiellement destructif de la mesure.

5.3 Améliorations futures

Le développement rapide des nanoparticules pour les applications médicales et la multiplicité de leur design autant par leur forme que leur matériau fait apparaître un besoin pressant de procédures de standardisation et de caractérisations. Le montage présenté dans ce mémoire comporte un système de mesure automatisé permettant de recueillir un grand nombre de données en un temps limité et une méthode de traitement systématisée. En l'état, une première amélioration simple à réaliser avec un minimum d'ajustement technique est l'élargissement du panel des nanoparticules testées : des nano-coquilles au nano-bâtons en passant par d'autres formes plus exotiques comme les nano-étoiles, les triangles ou les pyramides. D'un point de vue fondamental, un enjeu d'actualité est la compréhension plus fine des mécanismes sous-jacents de la cavitation des nanoparticules hors-résonance. En théorie, le seuil de cavitation présente une dépendance en paliers par rapport à la longueur d'onde d'irradiation. Un nouveau palier indique que l'absorption d'un photon supplémentaire est nécessaire pour amener un électron de la bande de valence de l'eau dans la bande de conduction [7]. La présence de paliers fournirait des informations précieuses sur le phénomène de multiphotoionisation et d'effet tunnel permettant de générer le nanoplasma responsable de la cavitation. D'un point de vue pratique, cela demanderait l'ajout d'un TOPAS après le laser femtoseconde, permettant d'étendre la longueur d'onde d'irradiation entre l'UV à 300 nm et le proche infrarouge à 1 μm . Au niveau du montage expérimental, une correction de lentilles et de nouveaux filtres permettraient de s'adapter à ce changement. Le challenge se révélerait alors de remédier aux fluctuations des propriétés du TOPAS avec la longueur d'onde comme la qualité du faisceau laser M^2 et la durée de l'impulsion.

RÉFÉRENCES

- [1] L. Catherine and P. Olivier. *Gold Nanoparticles For Physics, Chemistry And Biology (Second Edition)*. World Scientific Publishing Company, 2017.
- [2] Adrien Dagallier, Étienne Boulais, Christos Boutopoulos, Rémi Lachaine, and Michel Meunier. Multiscale modeling of plasmonic enhanced energy transfer and cavitation around laser-excited nanoparticles. *Nanoscale*, 9(9) :3023–3032, 2017.
- [3] Ekaterina Lukianova-Hleb, Ying Hu, Loredana Latterini, Luigi Tarpani, Seunghyun Lee, Rebekah A. Drezek, Jason H. Hafner, and Dmitri O. Lapotko. Plasmonic nanobubbles as transient vapor nanobubbles generated around plasmonic nanoparticles. *ACS Nano*, 4(4) :2109–2123, 2010.
- [4] Étienne Boulais, Rémi Lachaine, and Michel Meunier. Plasma mediated off-resonance plasmonic enhanced ultrafast laser-induced nanocavitation. *Nano Letters*, 12(9) :4763–4769, 2012.
- [5] Tetsuro Katayama, Kenji Setoura, Daniel Werner, Hiroshi Miyasaka, and Shuichi Hashimoto. Picosecond-to-nanosecond dynamics of plasmonic nanobubbles from pump-probe spectral measurements of aqueous colloidal gold nanoparticles. *Langmuir*, 30(31) :9504–9513, 2014.
- [6] 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, 2011.
- [7] Norbert Linz, Sebastian Freidank, Xiao Xuan Liang, Hannes Vogelmann, Thomas Trickl, and Alfred Vogel. Wavelength dependence of nanosecond infrared laser-induced breakdown in water : Evidence for multiphoton initiation via an intermediate state. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91(13) :1–10, 2015.
- [8] Norbert Linz, Sebastian Freidank, Xiao-Xuan Liang, and Alfred Vogel. Wavelength dependence of femtosecond laser-induced breakdown in water, and implications for laser surgery. *submitted to Phys. Rev. B*, 024113 :1–19, 2016.
- [9] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Number vol. 25 in Springer series in materials science. Springer, 1995.
- [10] A.S. Rubio. *Modified Au-Based Nanomaterials Studied by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy*. Springer Theses. Springer International Publishing, 2015.
- [11] B.H. Rihn. *Biomedical Application of Nanoparticles*. Oxidative Stress and Disease. CRC Press, 2017.

- [12] S.H. Cho and S. Krishnan. *Cancer Nanotechnology : Principles and Applications in Radiation Oncology*. Imaging in medical diagnosis and therapy. CRC Press, 2016.
- [13] Samuel Berweger, Joanna M. Atkin, Xiaoji G. Xu, Robert L. Olmon, and Markus B. Raschke. Nanoplasmonics : past, present, and glimpse into future. *Nano Letters*, 11(10) :4309–4313, 2011.
- [14] Siyu Tu, David Rioux, Josée Perreault, Danny Brouard, and Michel Meunier. Fluorescence and Scattering Dual-Mode Multiplexed Imaging with Gold-Silver Alloy Core Silica Shell Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(16) :8944–8951, 2017.
- [15] Xiaohua Huang, Prashant K. Jain, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers in Medical Science*, 23(3) :217–228, 2008.
- [16] M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(38) :389501, 2012.
- [17] Costas M. Pitsillides, Edwin K. Joe, Xunbin Wei, R. Rox Anderson, and Charles P. Lin. Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles. *Biophysical Journal*, 84(6) :4023–4032, 2003.
- [18] Paul Podsiadlo, Vladimir A. Sinani, Joong Hwan Bahng, Nadine Wong Shi Kam, Jungwoo Lee, and Nicholas A. Kotov. Gold nanoparticles enhance the anti-leukemia action of a 6-mercaptopurine chemotherapeutic agent. *Langmuir*, 24(2) :568–574, 2008.
- [19] Yoshihiko Arita, Martin Ploschner, Maciej Antkowiak, Frank Gunn-Moore, and Kishan Dholakia. Laser-induced breakdown of an optically trapped gold nanoparticle for single cell transfection. *Optics Letters*, 38(17) :3402–3405, 2013.
- [20] Nastassja Lewinski, Vicki Colvin, and Rebekah Drezek. Cytotoxicity of nanopartides. *Small*, 4(1) :26–49, 2008.
- [21] S. G. Skuridin, V. a. Dubinskaya, V. M. Rudoy, O. V. Dement’eva, S. T. Zakhidov, T. L. Marshak, V. a. Kuz’min, V. I. Popenko, and Yu. M. Evdokimov. Effect of gold nanoparticles on DNA package in model systems. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 432(1) :141–143, 2010.
- [22] Rémi Lachaine, Étienne Boulais, and Michel Meunier. From Thermo- to Plasma-Mediated Ultrafast Laser-Induced Plasmonic Nanobubbles. *ACS Photonics*, 2013.
- [23] Christos Boutopoulos, Ali Hatf, Matthieu Fortin-Deschênes, and Michel Meunier. Dynamic imaging of a single gold nanoparticle in liquid irradiated by off-resonance femto-second laser. *Nanoscale*, 7 :11758–11765, 2015.
- [24] Étienne Boulais, Rémi Lachaine, and Michel Meunier. Plasma Mediated off -Resonance Plasmonic Enhanced Ultrafast Laser- Induced Nanocavitation. *Nano Letters*, 2012.

- [25] Étienne Boulais, Rémi Lachaine, and Michel 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.
- [26] Rémi Lachaine, Étienne Boulais, David Rioux, Christos Boutopoulos, and Michel Meunier. Computational design of durable spherical nanoparticles with optimal material, shape and size for ultrafast plasmon-enhanced nanocavitation. *ACS Photonics*, submitted, 2016.
- [27] Eric Bergeron, Christos Boutopoulos, Rosalie Martel, Alexandre Torres, Camille Rodriguez, Jukka Niskanen, Jean-Jacques Lebrun, Françoise M. Winnik, Przemyslaw Sapiieha, and Michel Meunier. Cell-specific optoporation with near-infrared ultrafast laser and functionalized gold nanoparticles. *Nanoscale*, 7(42) :17836–17847, 2015.
- [28] Markus Schomaker, Dag Heinemann, Stefan Kalies, Saskia Willenbrock, Siegfried Wagner, Ingo Nolte, Tammo Ripken, Hugo Escobar, Heiko Meyer, and Alexander Heisterkamp. Characterization of nanoparticle mediated laser transfection by femtosecond laser pulses for applications in molecular medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 13(1) :10, 2015.
- [29] Christos Boutopoulos, Eric Bergeron, and Michel Meunier. Cell perforation mediated by plasmonic bubbles generated by a single near infrared femtosecond laser pulse. *Journal of Biophotonics*, 9(1-2) :26–31, 2016.
- [30] Flavie Lavoie-Cardinal, Charleen Salesse, Éric Bergeron, Michel Meunier, and Paul De Koninck. Gold nanoparticle-assisted all optical localized stimulation and monitoring of Ca²⁺ signaling in neurons. *Scientific Reports*, 6(October 2015) :1–9, 2016.
- [31] Étienne Boulais, Rémi Lachaine, Ali Hatf, and Michel Meunier. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery : Fundamentals and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 17 :26–49, 2013.
- [32] Rémi Lachaine, Christos Boutopoulos, Pierre Yves Lajoie, Étienne Boulais, and Michel Meunier. Rational Design of Plasmonic Nanoparticles for Enhanced Cavitation and Cell Perforation. *Nano Letters*, 16(5) :3187–3194, 2016.
- [33] Carsten Sönnichsen. Plasmons in metal nanostructures. *Dissertation*, 27(June) :134, 2001.
- [34] Alfred Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 81(8) :1015–1047, 2005.
- [35] E Y Hleb and Dmitri O. Lapotko. Photothermal properties of gold nanoparticles under exposure to high optical energies. *Nanotechnology*, 19(35) :355702, 2008.

- [36] Marwa J. Zohdy, Christine Tse, Jing Yong Ye, and Matthew O'Donnell. Optical and acoustic detection of laser-generated microbubbles in single cells. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 53(1) :117–125, 2006.
- [37] Salavat R Aglyamov, Andrei B Karpouk, Frederic Bourgeois, Adela Ben-Yakar, and Stanislav Y Emelianov. Ultrasound measurements of cavitation bubble radius for femtosecond laser-induced breakdown in water. *Optics letters*, 33(12) :1357–1359, 2008.
- [38] 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. *Journal of Chemical Physics*, 124(18), 2006.
- [39] Yasuo Iida, Judy Lee, Teruyuki Kozuka, Kyuichi Yasui, Atsuya Towata, and Toru Tuziuti. Optical cavitation probe using light scattering from bubble clouds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(4) :519–524, 2009.
- [40] Vassilios Kotaidis and Anton Plech. Cavitation dynamics on the nanoscale. *Applied Physics Letters*, 87(21) :1–3, 2005.
- [41] Rok Petkovšek and Peter Gregorčič. A laser probe measurement of cavitation bubble dynamics improved by shock wave detection and compared to shadow photography. *Journal of Applied Physics Journal of Applied Physics Journal of Applied Physics*, 102(100), 2007.
- [42] Ekaterina Lukianova-hleb, Ying Hu, Loredana Latterini, Luigi Tarpani, Rebekah A Drezek, Jason H Hafner, and Dmitri O Lapotko. Plasmonic Nanobubbles as Transient Vapor Nanobubbles Generated Around Plasmonic Nanoparticles. *ACS Nano*, 4(4) :2109–2123, 2011.
- [43] Alfred Vogel, Norbert Linz, Sebastian Freidank, and Günther Paltauf. Femtosecond-laser-induced nanocavitation in water : Implications for optical breakdown threshold and cell surgery. *Physical Review Letters*, 100(3) :1–4, 2008.
- [44] Ekaterina Lukianova-Hleb and Dmitri O. Lapotko. Influence of transient environmental photothermal effects on optical scattering by gold nanoparticles. *Nano Letters*, 9(5) :2160–2166, 2009.
- [45] Gregory V. Hartland. Measurements of the material properties of metal nanoparticles by time-resolved spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(23) :5263–5274, 2004.
- [46] Gregory V. Hartland. Coherent Excitation of Vibrational Modes in Metallic Nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57(1) :403–430, 2006.
- [47] Xiaoli Wang, Yannick Guillet, Periasamy R. Selvakannan, Hynd Remita, and Bruno Palpant. Broadband spectral signature of the ultrafast transient optical response of gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(13) :7416–7427, 2015.

- [48] Rémi Lachaine, Étienne Boulais, E Bourbeau, and Michel Meunier. Effect of pulse duration on plasmonic enhanced ultrafast laser-induced bubble generation in water. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 112(1) :119–122, 2013.
- [49] Christos Boutopoulos, Adrien Dagallier, Maria Sansone, Andre-Pierre Blanchard-Dionne, Évelyne Lecavalier-Hurtubise, Étienne Boulais, and Michel Meunier. Photon-induced generation and spatial control of extreme pressure at the nanoscale with a gold bowtie nano-antenna platform. *Nanoscale*, 8(39) :17196–17203, 2016.
- [50] Lei Hou, Mustafa Yorulmaz, Nico R. Verhart, and Michel Orrit. Explosive formation and dynamics of vapor nanobubbles around a continuously heated gold nanosphere. *New Journal of Physics*, 17, 2015.
- [51] Dmitri O. Lapotko. Optical excitation and detection of vapor bubbles around plasmonic nanoparticles. *Optics express*, 17(4) :2538–2556, 2009.
- [52] Cheng Lung Chen, Ling Ru Kuo, Ching Lin Chang, Yeu Kuang Hwu, Cheng Kuang Huang, Shin Yu Lee, Kowa Chen, Su Jien Lin, Jing Duan Huang, and Yang Yuan Chen. In situ real-time investigation of cancer cell photothermolysis mediated by excited gold nanorod surface plasmons. *Biomaterials*, 31(14) :4104–4112, 2010.
- [53] Garif Akchurin, Boris Khlebtsov, Georgy Akchurin, Valery Tuchin, Vladimir Zharov, and Nikolai Khlebtsov. Gold nanoshell photomodification under a single-nanosecond laser pulse accompanied by color-shifting and bubble formation phenomena. *Nanotechnology*, 19(1) :015701, 2008.
- [54] Khaled Metwally, Serge Mensah, and Guillaume Baffou. Fluence Threshold for Photo-thermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(51), 2015.
- [55] David Rioux, Simon Vallières, Sébastien Besner, Philip Muñoz, Eric Mazur, and Michel Meunier. An analytic model for the dielectric function of Au, Ag, and their Alloys. *Advanced Optical Materials*, 2(2) :176–182, 2014.
- [56] S D Perrault and W C W Chan. Synthesis and Surface Modification of Highly Monodispersed, Spherical Gold Nanoparticles of 50-200 (vol 131, pg 17042, 2009). *Journal Of The American Chemical Society*, 132(33) :11824, 2010.
- [57] David Rioux and Michel Meunier. Seeded Growth Synthesis of Composition and Size-Controlled Gold-Silver Alloy Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(23) :13160–13168, 2015.
- [58] Florent Tournus. Random nanoparticle deposition : Inter-particle distances in 2D, 3D, and multilayer samples. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(10) :5211–5223, 2011.

- [59] F. J. Scherbaum, R. Knopp, and J. I. Kim. Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 63(3) :299–306, 1996.
- [60] D. W. Hahn. Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles. *Applied Physics Letters*, 72(23) :2960–2962, 1998.
- [61] F. A. Barreda, C. Nicolas, J. B. Sirven, F. X. Ouf, J. L. Lacour, E. Robert, S. Benkoula, J. Yon, C. Miron, and O. Sublemontier. In-situ characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by Laser-Induced Breakdown Detection. *Scientific Reports*, 5(October) :1–7, 2015.