UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

NANOPARTICULES D'OR FABRIQUÉES PAR ABLATION LASER EN MILIEU LIQUIDE EN VUE D'APPLICATION EN BIODÉTECTION

JEAN-PHILIPPE SYLVESTRE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
JUILLET 2004

© Jean-Philippe Sylvestre, 2004.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-97984-9
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-97984-9

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

NANOPARTICULES D'OR FABRIQUÉES PAR ABLATION LASER EN MILIEU LIQUIDE EN VUE D'APPLICATION EN BIODÉTECTION

présenté par: SYLVESTRE Jean-Philippe
en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., président
M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. SACHER Edward, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. KABASHIN Andreï, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. BUSCHMANN Michael Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le Prof. Michel Meunier du département de génie physique, qui m'a accueilli comme stagiaire d'été dès la fin de ma première année de baccalauréat et qui m'a apporté soutien et encadrement depuis, jusqu'à la fin de ma maîtrise. Je tiens aussi à remercier Dr. Edward Sacher, codirecteur de ma maîtrise et chercheur au département de génie physique, pour m'avoir tant appris autant en chimie, que sur le monde de la recherche en général. Je voudrais souligner la contribution de mon second codirecteur, Dr. Andrei V. Kabashin, qui m'a été d'une grande aide, autant dans le laboratoire, qu'à l'extérieur. Les autres membres du jury méritent également ma reconnaissance, soit le Prof. Michael Buschmann et le Prof. Alain Rochefort, ce dernier ayant aimablement accepté la présidence du jury.

Je remercie également Dr. John H. T. Luong et son équipe de recherche, de l'Institut de Recherche en Biotechnologie (CNRC – Montréal), pour sa participation au projet et ses précieux conseils. Je ne peux passer sous silence l'assistance de De-Quan Yang, Hélène Bourque et Suzie Poulin, associés de recherche du département, qui m'ont été d'une grande aide pour tout ce qui a trait à la caractérisation de la surface des nanoparticules. Je remercie aussi Teko Napporn pour les nombreuses discutions à propos de la chimie ainsi que Marie-Hélène Bernier et Olivier Grenier pour tout ce qui a trait au Laboratoire de Microfabrication. Des remerciements doivent aussi être adressés aux membres du personnel technique du Département qui ont participé de près ou de loin à mon projet avec des mentions particulières à Jean-Paul Lévesque, ainsi qu'à Dominic Cappe, Sébastien Chenard et Yan Cormier.

Je dois également exprimer ma gratitude à mes collègues de travail et amis du B-552, sans qui ma maîtrise n'aurait pu être aussi agréable. Je tiens particulièrement à remercier certains d'entre eux qui m'ont à maintes reprises, conseillé ou supporté, soit Cédrik Coïa, Jean-Nicolas Beaudry, Sébastien Pigeon, Louis-François Arsenault, Dominic Bergeron,

François Busque, Maryse Aubé et Annie Lévesque. Je remercie aussi les autres étudiants et associés de recherche du groupe de recherche de M. Meunier, en particulier Jean-François Rochette, pour son aide avec la biologie, Laurent Khuat-Duy pour son aide lors des premières tentatives d'enregistrement sonore de l'ablation, ainsi que Jean-Yves Degorce et Sébastien Besner, pour les discussions sur l'ablation laser. Je remercie aussi les stagiaires avec qui j'ai travaillé, soit Louis-Philippe Carignan, Salomé Serieys et Paul Boyer.

Sur un plan plus personnel, je désire aussi remercier ma copine, Stéphanie, qui a su me soutenir et m'encourager dans les moments plus difficiles. Merci également à mes parents qui m'ont toujours encouragé à poursuivre mes études. Je n'aurais pu me rendre aussi loin sans leur support, autant moral que financier.

Enfin, je remercie le CRSNG pour avoir financé les travaux de recherche présentés dans ce mémoire.

RÉSUMÉ

Nous produisons des nanoparticules d'or par l'ablation laser femtoseconde d'une cible d'or immergée dans un liquide en vue d'application en biodétection. La pulvérisation laser d'une cible entraîne l'éjection d'atomes, ions et agrégats qui, refroidis rapidement par le liquide, forment des nanoparticules. Nous envisageons de lier ces nanoparticules d'or, qui absorbent dans la région de 520-540 nm du fait de la résonance de plasmon de surface, à des biomolécules afin de former des biomarqueurs optiques sélectifs et spécifiques. Les nanoparticules d'or désirées possèdent : (1) une taille comprise entre 1-30 nm et une distribution en taille étroite pour que toutes possèdent des propriétés optiques similaires, et (2) des groupements chimiques à leur surface qui permettront de les lier avec une biomolécule. Nous démontrons ici que l'ablation laser femtoseconde en milieu aqueux est une technique fort prometteuse pour atteindre ces deux objectifs. En effet, l'introduction de molécules qui interagissent chimiquement ou physiquement avec les particules en formation, limitent leur coalescence et permettent un contrôle de leur taille de même que de leur chimie de surface. En ce sens, nous montrons le potentiel des cyclodextrines et des molécules possédant un groupement amine. D'un point de vue plus fondamental, nous établissons que les conditions d'ablation influent sur la distribution en taille des particules obtenues dans de l'eau déionisée. Deux mécanismes pouvant participer à l'ablation de la cible ont été observés. Le premier, attribué à l'ablation directe femtoseconde, conduit à la formation d'une population de petites particules (diamètre moyen < 20 nm) et le second, attribué à la présence d'un plasma intense à haute fluence, conduit à une population de grosses particules (diamètre moyen > 20 nm). Nous avons aussi démontré que la surface des nanoparticules d'or produites en milieu aqueux est partiellement oxydée (i.e., Au^{I} et Au^{III}) avec de l'oxygène et que cet oxyde est responsable de la charge négative des particules et réagit chimiquement avec certains ions comme Cl^- et OH^-. Nous sommes maintenant prêts à établir une stratégie concrète afin de démontrer l'efficacité de ces nanoparticules à la biodétection.

ABSTRACT

The femtosecond laser ablation of a gold target immersed in a liquid was used to produce gold nanoparticles intended for biosensing applications. The laser-ablated species (atoms, ions and small clusters) were rapidly cooled by the surrounding liquid to form nanoparticles. It is our intention to bind these particles, which exhibit a surface plasmon resonance peak at 520-540 nm, to biomolecules, in order to form selective and specific optical biomarkers. The gold nanoparticles necessary should have: (1) a size of 1-30 nm and a narrow size distribution, in order to exhibit similar optical properties, and (2) available chemical groups on their surfaces, which enable the further attachment of biomolecules. We showed that femtosecond laser ablation in aqueous media is a very promising approach to obtain these objectives. The addition of specific chemical species to the aqueous environment, interacting either chemically of physically with the surface of the nanoclusters as they form, limits the coalesence of the particles by covering them and, thus, permits the control of their size and surface chemistry. In particular, we demonstrated that both cyclodextrins and molecules containing an amine group were particularly effective in controlling the size distribution of the particles. We also explored more fundamental aspects of the formation, as well as the surface chemistry of particles produced in deionized water. We found that two mechanisms contribute to the ablation of the target: the first, attributed to direct femtosecond laser ablation, is responsible for the formation of a population of smaller particles (< 20 nm in diameter), while the second, associated with plasma-related ablation, and particularly important at high laser fluences, led to a population of larger particles (> 20 nm in diameter). In addition, the surface chemistry study revealed that the gold nanoparticle surface was partially oxidized (i.e., Au^{I} and Au^{III}), and bonded to oxygen. This surface oxide was shown to be responsible for the negative charge of the particles, and could react chemically with both Cl^{-} and OH^{-}. We believe we are in sufficient control of this fabrication technique to provide a concrete strategy to demonstrate the efficiency of these nanoparticles to the area of biosensing.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ..... **IV**

RÉSUMÉ ..... **VI**

ABSTRACT ..... **VII**

TABLE DES MATIÈRES ..... **VIII**

LISTE DES TABLEAUX ..... **XI**

LISTE DES FIGURES ..... **XII**

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... **XIV**

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... **XIV**

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : LES COLLOÏDES ET LEUR FABRICATION PAR ABLATION LASER EN MILIEU LIQUIDE **8**

1.1 Solutions colloïdales 8

1.1.1 Effet Tyndall 10

1.1.2 Mouvement Brownien 11

1.1.3 Propriétés colligatives 12

1.1.4 Diffusion 14

1.1.5 Caractère électrique 15

1.1.6 Stabilité d'une solution colloïdale 22

1.1.7 Fabrication des solutions colloïdales 24

1.2 Production de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide 26

1.2.1 Henglein et al. 28
1.2.2 Cotton et al. 29
1.2.3 Stepanek et al. 30
1.2.4 Yang et al. 32
1.2.5 Yeh et al. 34
1.2.6 Wang et al. 37
1.2.7 Kondow et al. 38
1.2.8 Tsuji et al. 41
1.2.9 Shafeev et al. 43
1.2.10 Liu et al. 45
1.2.11 Park et al. 46
1.2.12 Compagnini et al. 46
1.2.13 Notre approche 48

CHAPITRE 2 : FEMTOSECOND LASER ABLATION OF GOLD IN WATER: INFLUENCE OF THE LASER-PRODUCED PLASMA ON THE NANOPARTICLE SIZE DISTRIBUTION 51

2.1 Authors 51
2.2 Abstract 51
2.3 Article 52
2.3.1 Introduction 52
2.3.3 Results 56
2.3.4 Discussion 61
2.3.5 Conclusions 65
2.3.6 Acknowlegments 65

CHAPITRE 3 : SURFACE CHEMISTRY OF GOLD NANOPARTICLES PRODUCED BY LASER ABLATION IN AQUEOUS MEDIA 66

3.1 Authors 66
3.2 Abstract 67

3.3 Article....68
3.3.1 Introduction....68
3.3.2 Experimental Section....69
3.3.3 Results....71
3.3.4 Discussion....80
3.3.5 Conclusions....83
3.3.6 Acknowledgments....84

CHAPITRE 4 : STABILIZATION AND SIZE CONTROL OF GOLD NANOPARTICLES DURING LASER ABLATION IN AQUEOUS CYCLODEXTRINS....85

4.1 Authors....85
4.2 Abstract....86
4.3 Article....86
4.4 Supporting Materials....92

CHAPITRE 5 : DISCUSSION GÉNÉRALE....97

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS....105

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES....109

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Types de colloïdes 9
Tableau 1.2 Revue des travaux effectués pour produire des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieux aqueux 27

LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 Schéma de principe d'un biocapteur 2
Figure 0.2 Schéma illustrant l'ablation laser en milieu liquide 6
Figure 1.1 Schéma d'un ultramicroscope 11
Figure 1.2 Membrane semi-perméable placée entre une solution et un solvant pur, situation de départ 13
Figure 1.3 Membrane semi-perméable placée entre une solution et un solvant pur, situation à l'équilibre après osmose 14
Figure 1.4 Principe de la dialyse 15
Figure 1.5 Schéma d'un dispositif pour étudier l'électrophorèse 16
Figure 1.6 Schéma d'une micelle dans de l'eau 36
Figure 2.1 Schematic of the experimental setup. 55
Figure 2.2 (a) Sound intensity, (b) mass loss of the gold target (c) concentration of the gold colloids estimated from absorption spectra and (d) size distribution maxima for low (1) and highly (2) dispersed populations of colloids, as a function of the target position with respect to the lens focal plane ($Z = 0$)...57
Figure 2.3 Extinction spectra of gold sols prepared by femtosecond laser ablation in water at various target positions. 58
Figure 2.4 TEM micrograph image and corresponding size distribution of gold nanoparticles prepared by the femtosecond laser ablation, when the target surface was at the geometric focus of the objective ($Z = 0$)..... 60
Figure 2.5 SEM images of craters obtained after 1000 laser pulses for the target position at (a) $Z = +$ 2500 μm and (b) Z = 400 μm, corresponding to the plasma intensity maximum. The scratches are due to post-ablation target manipulation. 61
Figure 3.1 TEM micrograph image of gold particles prepared by the femtosecond laser ablation of gold in deionized water. 71

Figure 3.2 Absorption spectra of gold colloids produced by laser ablation in different aqueous solutions. 72

Figure 3.3 High resolution Au4f XPS spectrum of Au nanoparticles produced by laser ablation in deionized water. 73

Figure 3.4 FTIR spectra of gold nanoparticles produced in deionized water. 74

Figure 3.5 Negative TOF-S-SIMS spectra for mass regions corresponding to Au^-, AuO^-, $AuOH^-$, CO_3Au^- and CHO_3Au^-. Particles were prepared in deionized water. 75

Figure 3.6 TEM micrograph images of gold particles prepared by the femtosecond laser ablation of gold in (a) 10 mM NaCl and (b) NaOH (pH 9.4). 76

Figure 3.7 Zeta potential of gold nanoparticles produced in 10 mM aqueous NaCl solutions at different pHs. 78

Figure 3.8 High resolution XPS spectra of the nitrogen (N1s) peak of gold nanoparticles produced by laser ablation in 10 mM aqueous solution of propylamine. The upper figure is an as-produced sample, while the lower one was dialyzed for 5 days prior to measurement. 80

Figure 4.1 Mean size (1) and dispersion at fwhm (2) of gold nanoparticles produced in 10 mM β-CD at different pHs. 88

Figure 4.2 ζ-potential measurement as a function of the solution pH 90

Figure 4.3 Typical TEM micrograph images and corresponding size distributions of gold particles prepared by femtosecond laser ablation in 0.1 mM β-CD at pH 9 (a) and pH 3 (b) 94

Figure 4.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of gold nanoparticles produced by laser ablation in deionized water. Dots correspond to experimental data points and the thick continuous line corresponds to the best fitting curve; it may be deconvoluted into 6 peaks (short dashed curves), identified in the figure. 95

Figure 4.5 FTIR spectra of pure β-CD and gold nanoparticles fabricated in a 10 mM β-CD solution, after 7 days of dialysis 96

Liste des sigles et abréviations

ADN	acide désoxyribonucléique
AFM	atomic force microscopy
CMC	critical micelle concentration
CTAB	cetyltrimethylammmonium bromide
DLVO	Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
FET	fied effect transistor
FTIR	Fourrier transform infrared spectroscopy
OPO	optical parametric oscillator
SDS	sodium dodecyl sulfate
SERS	surface-enhanced Raman scattering
TEM	transmission electron microscopy
TOF-S-SIMS	time-of-flight static secondary ions mass spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

INTRODUCTION

La recherche en nanosciences et nanotechnologies a connu une croissance fulgurante au cours de la dernière décennie. À titre indicatif, les subventions gouvernementales mondiales attribuées pour la recherche et le développement dans le domaine des nanotechnologies sont passées d'environ 430 millions en 1997 à près de 3 milliards de dollars américains en 2003 [1]. Le Québec a suivi la parade avec la mise sur pied de NanoQuébec, le réseau québécois de recherche en nanosciences et nanotechnologies. D'après NanoQuébec, « les nanosciences et les nanotechnologies explorent et exploitent les phénomènes qui différencient les matériaux et les systèmes structurés à l'échelle nanométrique d'autres structures aux échelles plus grandes » [2]. Le contrôle des matériaux à l'échelle du nanomètre (10^{-9} mètre), soit quelques distances interatomiques, permet d'obtenir des propriétés physiques et chimiques nouvelles ou considérablement améliorées. Ces propriétés uniques peuvent être mises à profit pour une multitude d'applications qui toucheront éventuellement tous les secteurs d'activités. Pensons, par exemple, à la catalyse, l'électronique, les télécommunications et même les biotechnologies qui commencent déjà à tirer profit de l'émergence des nanotechnologies.

L'intégration des nanotechnologies au domaine des biotechnologies a d'ailleurs donné naissance à un nouveau domaine multidisciplinaire: la nanobiotechnologie. Celle-ci est définie comme le domaine qui applique les techniques et principes des nanosciences afin de pouvoir mieux comprendre et modifier des biosystèmes (vivants ou non) et qui utilise les principes et matériaux d'origine biologique pour créer de nouveaux dispositifs et systèmes construits à l'échelle nanométrique [1]. Ce mariage entre nanotechnologie et biologie n'est pas surprenant, puisque profitable aux deux domaines. En effet, la nanotechnologie contribue à l'étude et la transformation de systèmes biologiques par le développement d'outils et de méthodes mieux adaptés, alors que la biologie est une source intarissable d'inspiration et de composantes nanométriques bio-assemblées pour

la nanotechnologie [1]. Une application potentielle des nanotechnologies à la biologie qui reçoit beaucoup d'attention est l'utilisation de nanoparticules inorganiques à des fins de biodétection [1,3]. La biodétection est la capacité de pouvoir détecter une composante donnée (protéine, séquence d'ADN, cellule cancéreuse ou virus, par exemples) dans un système biologique complexe (cellule, organe, organisme...). L'idée est d'unir une nanoparticule possédant une propriété physique ou chimique distinctive permettant sa détection (propriétés optiques ou magnétiques, par exemples) à une composante biologique (brin d'ADN, anticorps, enzyme...) qui confère au système sa sélectivité et sa spécificité. Le système hybride organique-inorganique peut, alors, être employé pour détecter un composé biologique d'intérêt.

Ce type de système hybride formé d'un élément biologique sensible, le biorécepteur, soit la composante organique active, qui est connecté à un transducteur, soit la partie inorganique du dispositif qui permet de se rendre compte de la détection (d'une interaction entre l'élément biologique sensible et l'élément à détecter) de la part de la composante biologique, porte le nom général de biocapteur (voir la figure 0.1) [4]. Le nez et la langue sont des exemples parfaits de biocapteurs naturels. Dans le cas du nez, la membrane olfactive est l'élément biologique sensible qui détecte les odeurs et les cellules nerveuses transmettent un signal au cerveau.

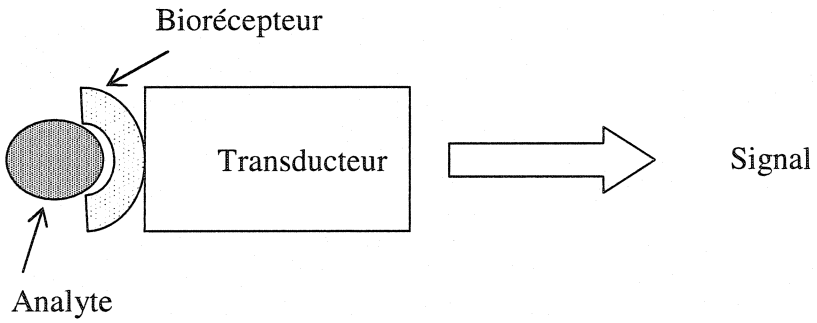


Figure 0.1 Schéma de principe d'un biocapteur

Bien que les biocapteurs comportent toujours une composante biologique sensible, ils ne sont pas nécessairement utilisés pour détecter ou mesurer des substances biologiques, mais plutôt pour mesurer et détecter toutes sortes de produits et de substances. Il est important que la composante biologique interagisse seulement avec le substrat et ce, de façon très spécifique. La composante biologique qui sert à détecter les composants peut être constituée de macromolécules très spécialisées telles que des anticorps, des antigènes, des enzymes et des récepteurs ou encore des systèmes complexes tels que des cellules ou des tissus. Cette composante biologique est normalement immobilisée sur une surface solide. Le transducteur transforme la détection induite d'une variation physico-chimique ayant lieu au niveau de la composante biologique sensible en un signal qui peut être détecté. La plupart des biocapteurs utilisent un transducteur de type électrochimique, mais d'autres types prennent de plus en plus d'importance. Parmi ceux-ci, on compte les biocapteurs basés sur un transistor à effet de champs (FET, Field Effect Transistor), les biocapteurs optiques, les biocapteurs piézo-électriques et les biocapteurs thermiques. Les biocapteurs peuvent être caractérisés sous différents aspects. Il y a premièrement la sélectivité, qui est sa capacité à sélectionner et mesurer seulement l'espèce biochimique désirée, avec le moins d'interférence possible en provenance des autres espèces présentes dans l'environnement. On peut ensuite mentionner la limite de détection qui est définie comme le minimum de concentration de l'analyte qui peut être mesuré et la réversibilité, qui est la capacité de retourner la composante biologique à son état initial. Viennent ensuite le temps de vie du biocapteur, son temps de réponse, c'est-à-dire le temps que prend le biocapteur pour détecter ou non la substance et, finalement, sa biocompatibilité.

L'attention portée aux nanoparticules inorganiques pour la biodétection repose principalement sur trois aspects: la possibilité de produire des nanoparticules aux propriétés uniques, la possibilité de modifier leur surface à souhait et leur petite taille [3]. Le premier aspect rend possible la fabrication de particules possédant des propriétés physiques et chimiques dépendant de leur taille et qui permettent leur détection. Par

exemple, des recherches sont effectuées afin de produire des particules possédant des propriétés optiques qui varient selon la taille des nanoparticules. La possibilité de modifier au besoin la surface des nanoparticules inorganiques leur confère une grande versatilité. Il est, en effet, alors possible de leur greffer une biomolécule qui permettra la détection et de les adapter à l'environnement chimique du milieu dans lequel nous voulons effectuer la détection. Enfin, la petite taille des nanoparticules les rend particulièrement attrayantes pour la biodétection puisque leur taille est inférieure ou comparable à celle de plusieurs biomolécules d'intérêt. Ceci permet de produire des systèmes hybrides organiques-inorganiques qui possèdent une fonction biologique, ce qui les rend susceptibles d'agir comme marqueurs biologiques. De plus, des marqueurs de faible taille peuvent déjouer les barrières de protection des cellules et s'introduire plus facilement dans celles-ci ce qui facilite leur utilisation *in vivo*.

Actuellement, les nanoparticules inorganiques qui reçoivent le plus d'attention pour des applications en biodétection sont celles qui possèdent des propriétés optiques intéressantes. Les plus populaires sont les points quantiques de matériaux semiconducteurs (surtout de CdSe), des nanoparticules dont le spectre de photoluminescence dépend de la taille des particules et qui permettent de détecter et d'imager des composantes biologiques [5-9]. Ces nanoparticules sont envisagées pour remplacer les marqueurs fluorescents organiques utilisés présentement car leur émission est beaucoup plus stable dans le temps, permettant le suivi d'un processus biologique dans une cellule sur une longue période, et ce même après la division cellulaire. Les nanoparticules de certains métaux (or et argent, par exemples) qui présentent une résonance de plasmon (excitation collective des électrons de conduction) pour une onde électromagnétique d'excitation de longueur d'onde précise sont aussi étudiées pour des applications de biodétection [10]. La résonance de plasmon dépend, entre autres, de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que de la distance qui les sépare. Ceci permet d'envisager deux types de détection, soit la détection directe, c'est-à-dire utiliser les particules pour marquer des biomolécules spécifiques et les détecter par une

technique d'imagerie, ce qui permettrait de localiser une biomolécule donnée dans un organisme, ou encore une détection basée sur un changement du spectre d'absorption, donc un changement de couleur, induit par la présence de la biomolécule à détecter dans une solution de nanoparticules [10].

À la lumière des exemples précédents, il est clair que les nanoparticules inorganiques possèdent un fort potentiel pour des applications en biodétection. Encore faut-il être en mesure de produire des particules de quelques nanomètres possédant une distribution en taille la plus étroite possible de manière à ce qu'elles possèdent toutes des propriétés physiques semblables. De plus, il ne faut pas perdre de vue que les nanoparticules devront être liées à des biomolécules qui permettront la reconnaissance et la liaison spécifique et sélective avec la molécule d'intérêt à détecter. Une attention particulière doit donc être portée aux groupements chimiques disponibles à leur surface. Les techniques de synthèse chimique sont les plus populaires car elles sont simples et facilement adaptables à la production de masse. Il est, par contre, possible d'introduire des contaminants dans le cœur et à la surface des nanoparticules, ce qui est susceptible de modifier leurs propriétés et de compliquer leurs liaisons ultérieures avec des biomolécules. La fabrication de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide permet de mieux contrôler l'environnement chimique de fabrication. Cette technique, dont l'utilisation a été reportée dans la littérature pour la première fois en 1993 par Fojtik et Henglein [31], consiste à focaliser une radiation laser à la surface d'une cible solide d'un matériau à pulvériser qui est immergée dans un liquide (voir figure 0.2). Des nanoparticules se forment alors dans le liquide à partir de la matière éjectée, produisant une solution colloïdale. Cette méthode de fabrication, applicable en principe à tout matériau, permet le contrôle de la taille des nanoparticules produites par le choix des paramètres (longueur d'onde, durée des impulsions, fluence, fréquence) du laser employé [71-74,85] et l'interaction physique [53,60-63,84] ou chimique [35-37] des nanoparticules, pendant leur formation, avec des molécules présentes dans la solution d'ablation.

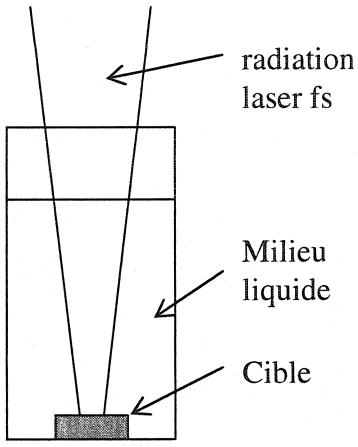


Figure 0.2 Schéma illustrant l'ablation laser en milieu liquide

Nous proposons de produire des nanoparticules d'or par ablation laser en milieu liquide à des fins de biodétection. Un laser femtoseconde est utilisé, car de courtes impulsions semblent produire des nanoparticules avec une distribution en taille plus étroite [74,85]. Le choix de l'or repose sur le potentiel qu'il présente pour la détection optique lorsque la taille des particules produites est réduite à quelques nanomètres, soit la résonance de plasmon dans le cas de l'or (comme nous l'avons vu précédemment). De plus, l'or est un matériau bien connu, très stable chimiquement et a déjà été utilisé par plusieurs groupes pour produire des nanoparticules présentant une résonance de plasmon par ablation laser en milieu liquide [31,33,59,62,75,76,80,81,84,85]. Afin que les particules soient effectivement utiles à la biodétection, non seulement doivent-elles présenter des propriétés optiques intéressantes, mais elles doivent de surplus avoir une taille de quelques nanomètres (1-30 nm), présenter une distribution en taille assez étroite et posséder en leur surface des groupements chimiques réactifs qui permettront d'éventuelles liaisons chimiques avec des biomolécules. C'est ici que nous comptons nous démarquer, en produisant les nanoparticules dans des solutions de molécules pouvant réagir chimiquement avec les particules pendant leur fabrication. Les avantages envisagés sont doubles: contrôler à la fois la taille des particules produites et les groupes

chimiques disponibles à leur surface. Les travaux sont d'abord orientés vers une meilleure compréhension de l'effet du milieu d'ablation sur les particules obtenues. Nous voulons ensuite vérifier, par des techniques d'analyse chimique, si des groupements chimiques choisis réagissent chimiquement avec les nanoparticules afin de produire, en une seule étape, des particules potentiellement utilisables pour la biodétection.

Le présent mémoire fera état des travaux réalisés pour produire des nanoparticules d'or par ablation laser, à l'aide d'un laser femtoseconde, dans différentes solutions aqueuses, en vue d'applications en biodétection. Le premier chapitre de ce document introduit les concepts importants à la bonne compréhension du projet de recherche. Les principales propriétés des solutions colloïdales et une revue de la littérature concernant l'ablation laser en milieu liquide sont présentées afin de bien situer le point de départ du présent projet de recherche par rapport à ce qui a déjà fait dans le domaine. Au cours du deuxième chapitre, nous reproduisons l'article où il est question de l'étude physique de l'ablation laser femtoseconde dans l'eau. Au troisième chapitre, nous reproduisons l'article où la surface des particules d'or produites dans des milieux aqueux est étudiée et où il est question de façon assez générale de l'effet de la composition chimique du milieu aqueux de fabrication sur la taille des particules obtenues. Le chapitre 4 reprend un article consacré à l'étude de l'interaction entre les cyclodextrines et la surface des particules d'or de façon à expliquer leur effet spectaculaire sur la réduction de la taille et de la dispersion en taille des particules produites dans des solutions aqueuses de ces molécules. Enfin un chapitre de synthèse permet d'intégrer les idées principales avancées dans les articles et de tirer des conclusions sur la fabrication de nanoparticules d'or par ablation laser femtoseconde en milieu liquide.

CHAPITRE 1 : LES COLLOÏDES ET LEUR FABRICATION PAR ABLATION LASER EN MILIEU LIQUIDE

Dans ce premier chapitre, nous introduisons les principaux concepts nécessaires à la bonne compréhension du présent projet de recherche. Notre but ici n'est pas de couvrir exhaustivement les sujets abordés, mais bien d'en extraire les concepts importants et de guider le lecteur intéressé, vers des textes pertinents. Nous abordons tout d'abord les solutions colloïdales afin de mieux connaître leurs principales propriétés. Nous dressons ensuite un portrait de l'état des connaissances en ce qui a trait à l'ablation laser en milieu liquide par une revue de la littérature que nous voulons la plus complète possible. À la fin de cette dernière section, nous présentons les directions de recherche explorées au sein du Laboratoire des Procédés Laser (LPL) de l'École Polytechnique de Montréal, et qui ont servi de guide au présent projet de maîtrise.

1.1 Solutions colloïdales

Le présent projet concerne la production de nanoparticules d'or produites par ablation laser en milieu liquide. Lorsque les nanoparticules se retrouvent en suspension dans le liquide et que le système ainsi formé est relativement stable, c'est-à-dire que les particules présentent seulement une très faible tendance à précipiter sous l'effet de la gravité, on parle d'une solution colloïdale. Les solutions colloïdales sont des systèmes étudiés depuis le milieu du 19^{ième} siècle et sont relativement bien connues et documentées. En effet, les définitions et propriétés principales sont souvent présentées dans des ouvrages généraux traitant de chimie des solutions comme celui de Tournier et Servant [11] ou de Zumdahl [12], des informations plus complètes sont normalement trouvées dans les livres sur la chimie physique, celui de Wood et Holliday [13] ou de Tuffnell et Luke [14] en sont de bons exemples, et pour un traitement exhaustif des

ouvrages volumineux y sont entièrement dédiés, comme celui de Hunter [15], de Evans et Wennerström [16], ou de Shchukin et al. [17].

Les solutions colloïdales se trouvent être des cas intermédiaires entre les solutions vraies, c'est-à-dire des molécules dispersées dans un solvant, et les suspensions, des mélanges hétérogènes dont les différentes phases sont facilement identifiables. Bien que le système paraisse homogène, il est constitué de deux phases: une phase dispersée et une phase dispersante. La phase dispersée est formée de particules (des agrégats d'atomes ou de molécules ou encore des macromolécules) dont le diamètre varie généralement entre 1 et 100 nm. Évidemment, la frontière entre une solution vraie et une solution colloïdale ou entre cette dernière et une suspension est parfois floue. De plus, il existe différentes classes de solutions colloïdales selon que chacune des phases se trouve à l'état solide, liquide ou gazeux. Le tableau 1.1, tiré de Zumdahl [12], présente les principaux systèmes colloïdaux et en donne des exemples, mais puisque le présent projet concerne les sols, nous y réservons le reste de notre étude.

Tableau 1.1 Types de colloïdes

Exemples	Milieu de dispersion	Substances dispersées	Système colloïdal
Brouillard, aérosol et atomiseur	Gaz	Liquide	Aérosol
Fumée, bactéries dans l'air	Gaz	Solide	Aérosol
Crème fouettée, eau savonneuse	Liquide	Gaz	Mousse
Lait, mayonnaise	Liquide	Liquide	Émulsion
Peinture, argile, gélatine	Liquide	Solide	Sol
Guimauve, mousse de polystyrène	Solide	Gaz	Mousse solide
Beurre, fromage	Solide	Liquide	Émulsion solide
Verre rubis	Solide	Solide	Sol solide

Les sols, peuvent être de deux types: *lyophobe* (« lyo » fait référence au milieu de dispersion), lorsqu'il y a très peu d'affinité entre la phase solide et liquide, ou *lyophile*, lorsqu'au contraire il y a beaucoup d'affinité entre les particules et le solvant. Lorsque le milieu de dispersion est de l'eau, *lyophobe* devient *hydrophobe* et *lyophile*, *hydrophile*. Les colloïdes métalliques sont normalement hydrophobes, alors que les oxydes métalliques (qui peuvent s'hydroxyler, c'est-à-dire réagir avec l'eau pour former à leur surface des groupements -OH), les protéines et amas de polymères sont souvent hydrophiles.

Les solutions colloïdales présentent plusieurs propriétés physiques caractéristiques. Les principales sont: (1) l'effet Tyndall, (2) le mouvement Brownien, (3) les propriétés colligatives, (4) la diffusion et (5) le caractère électrique des sols. Nous les explicitons dans ce qui suit.

1.1.1 Effet Tyndall

C'est en 1869 que Tyndall a remarqué qu'un faisceau de lumière est visible dans une solution colloïdale mais qu'il ne l'est pas dans une solution vraie. Ceci peut facilement être expliqué par la diffusion de la lumière par les particules présentes dans la solution. Cet effet est plus prononcé pour les colloïdes lyophobes que pour les lyophiles. Ceci s'explique principalement par le fait que la variation de l'indice de réfraction entre la phase dispersée et la phase de dispersion est beaucoup moins prononcée pour ces derniers. L'effet Tyndall est à l'origine du développement, par Zsigmondy, de l'ultramicroscope, qui consiste à concentrer un faisceau de lumière intense dans la solution et à observer la lumière diffusée à angle droit à l'aide d'un microscope comme indiqué à la figure 1.1, inspirée de Tuffnell et Luke [14].

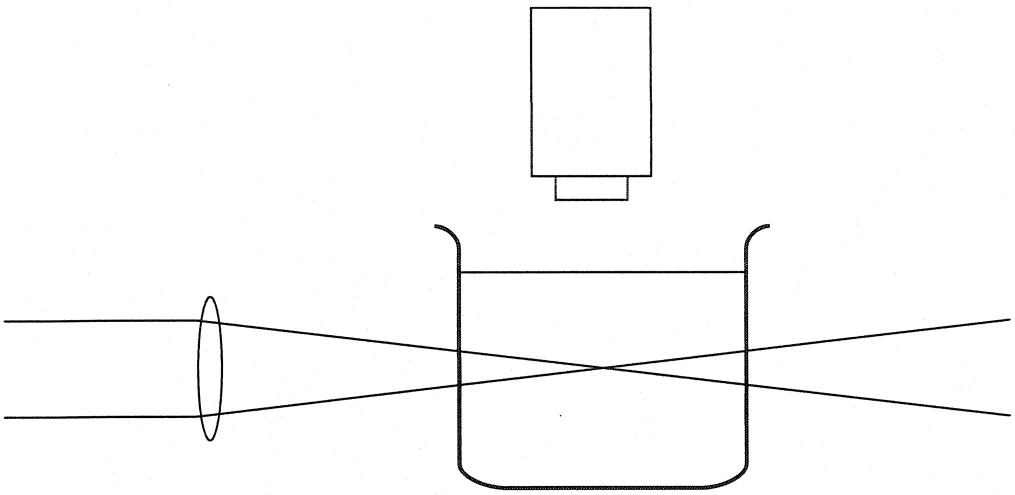


Figure 1.1 Schéma d'un ultramicroscope

Il est important d'insister sur le fait que ce type de microscope ne permet pas une visualisation directe des particules, mais bien une observation de la lumière diffusée par celles-ci. Des points lumineux apparaissent donc dans un champ de vision sombre lorsque des particules se trouvent dans le chemin optique du faisceau de lumière. Il est ainsi possible d'observer des particules de quelques nanomètres de diamètre (environ 10 nm) seulement soit de taille bien inférieure à la résolution du microscope optique utilisé.

1.1.2 Mouvement Brownien

Lorsque des particules sont observées à l'aide d'un ultramicroscope, elles sont constamment animées d'un mouvement aléatoire et ce, même en l'absence d'une perturbation externe du liquide. Ce mouvement est appelé mouvement Brownien d'après celui qui a découvert au début du 19^{ième} siècle que des grains de pollen en suspension dans de l'eau se meuvent sans arrêt. Ce mouvement est attribué au fait que les petites particules ont une taille qui s'approche de celle des molécules qui forment la solution. Ces molécules qui sont aussi en mouvement entrent en collision avec les particules. En un temps donné, les forces exercées par les multiples collisions de molécule sur une particule ne s'annulent pas complètement ce qui confère à celle-ci une quantité de

mouvement dans une direction donnée aléatoire. L'instant suivant, la particule change de direction suite à d'autres collisions avec les molécules de la solution.

1.1.3 Propriétés colligatives

Les propriétés colligatives d'une solution sont ses propriétés physiques qui dépendent de la quantité (en nombre d'ions, molécules, macromolécules ou particules indépendants) plutôt que de la nature du soluté. Par exemple, considérons un soluté qui peut former une solution vraie (le soluté est présent sous forme d'ions ou de molécules) ou une solution colloïdale (le soluté s'organise en particules constituées de plusieurs atomes ou molécules). Si nous comparons le nombre d'ions ou de molécules présents dans la solution vraie au nombre de particules de la solution colloïdale pour une même masse de soluté, nous trouverons un nombre beaucoup plus important pour la solution vraie que pour la solution colloïdale. Les propriétés colligatives d'une solution vraie sont donc beaucoup plus marquées qu'elles peuvent l'être pour une solution colloïdale, mais cette dernière en possède tout de même. Parmi les propriétés colligatives, sont incluses, la diminution de la pression de vapeur, l'augmentation de la température d'ébullition, la diminution de la température de fusion et l'osmose. Les trois premières nous sont plus familières car nous les avons tous déjà expérimentées dans la vie de tous les jours (faire bouillir de l'eau salée pour faire cuire des pâtes alimentaires, répandre du sel dans l'entrée de garage pour faire fondre la glace…), mais l'osmose est moins bien connue et mérite une brève description. Considérons un récipient séparé en deux compartiments (I et II) par une membrane semi-perméable (perméable au solvant, mais imperméable au soluté) tel qu'illustré à la figure 1.2 (inspirée de Tournier et Servant [11]). Le compartiment I contient une solution alors que le compartiment II du solvant pur.

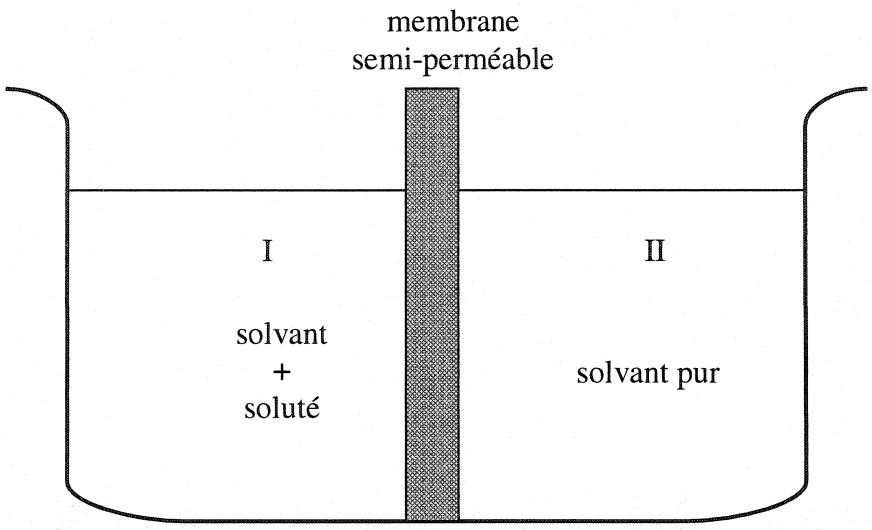


Figure 1.2 Membrane semi-perméable placée entre une solution et un solvant pur, situation de départ

Le système aura alors tendance à homogénéiser les concentrations, mais puisque le soluté ne peut traverser la membrane, c'est le solvant qui passe du compartiment II au compartiment I. C'est ce phénomène que l'on nomme osmose. Le transfert de solvant du compartiment II au compartiment I entraîne une diminution de la hauteur du liquide en II et de façon complémentaire une augmentation de celle en I comme schématisé à la figure 1.3 (inspirée de Tournier et Servant [11]).

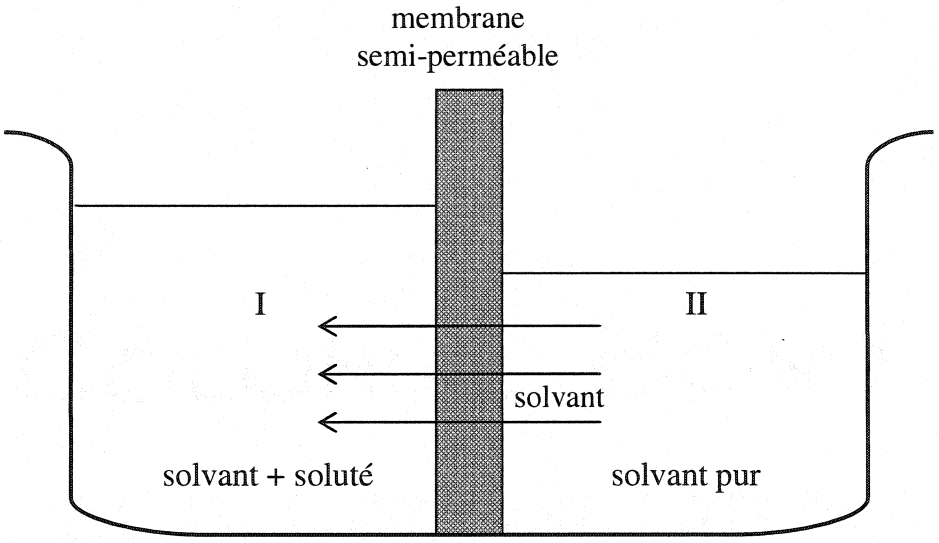


Figure 1.3 Membrane semi-perméable placée entre une solution et un solvant pur, situation à l'équilibre après osmose

C'est la pression hydrostatique ainsi générée par le différence de hauteur du liquide qui permettra au système d'atteindre un équilibre, même si l'égalité des concentrations (qui nécessiterait un transfert total du solvant en II à la solution en I) n'est pas atteinte. On dit alors que la pression hydrostatique est égale et opposée à la pression osmotique de la solution. La pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration du soluté. Dans le cas des sols, le nombre de particules étant relativement faible comparativement au nombre de particules (ions, molécules) d'une solution vraie, l'effet d'osmose est beaucoup moins important, mais existe toujours.

1.1.4 Diffusion

La tendance d'un système vers l'entropie maximale entraîne qu'un soluté mis en solution diffuse des régions plus concentrées vers les régions moins concentrée et les particules présentes dans une solution colloïdale n'y échappent pas. Cependant, leur dimension beaucoup plus grande que celle des molécules ou des ions dissous dans une solution normale fait en sorte que leur vitesse de diffusion est très inférieure à celle de ces derniers. La dialyse exploite cette propriété afin de purifier des solutions colloïdales.

En effet, une solution colloïdale renfermant des ions, atomes ou molécules que l'on désire éliminer, en plus des particules plus grosses à purifier, peut être mise en contact avec le liquide de dispersion pur. La séparation peut être améliorée en interposant, entre la solution colloïdale et le solvant pur, une membrane qui retient les colloïdes, mais qui est perméable aux ions, atomes et molécules, dû à leur plus petite taille. En pratique, la solution à purifier est introduite dans une membrane cylindrique, fermée en ses deux extrémités, qui est plongée dans un grand volume de solvant pur (voir figure 1.4) pour que l'écart de concentration entre la solution et le solvant reste important. C'est pour la même raison que l'on a avantage à changer régulièrement le solvant dans lequel on plonge la solution colloïdale.

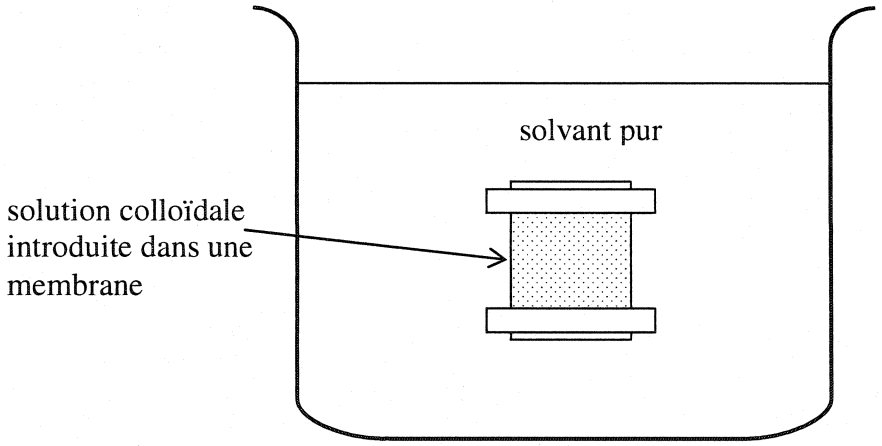


Figure 1.4 Principe de la dialyse

1.1.5 Caractère électrique

La plupart des particules d'une solution colloïdale possèdent des charges électriques. Ces charges proviennent généralement de l'ionisation de certains groupements chimiques à la surface des particules ou encore de l'adsorption sélective d'ions provenant d'électrolytes étrangers dissous dans le milieu de dispersion. La présence de charges électriques à la surface des particules est importante car elle participe à la

stabilisation de la solution colloïdale contre l'agglomération. En effet, la répulsion électrostatique entre des particules portant une charge de même signe limite grandement leur agrégation comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

Nous pouvons établir la charge des particules en étudiant leur déplacement sous l'action d'un champ électrique. Le mouvement de particules dispersées dans un liquide par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes métalliques porte le nom d'électrophorèse. Les particules chargées positivement migrent vers l'électrode chargée négativement, celles chargées négativement vers l'électrode positive et les neutres (fait rare mais possible) ne sont attirées par aucune des deux électrodes. La figure 1.5 (inspirée de Tuffnell et Luke [14]) montre le schéma d'un dispositif expérimental simple qui permet de démontrer l'électrophorèse dans les sols. Il s'agit d'un tube en U dans lequel on verse la solution colloïdale à étudier; on ajoute du solvant à chaque extrémité et y on trempe une électrode métallique de chaque côté. Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes et on regarde de quel côté la solution colloïdale migre.

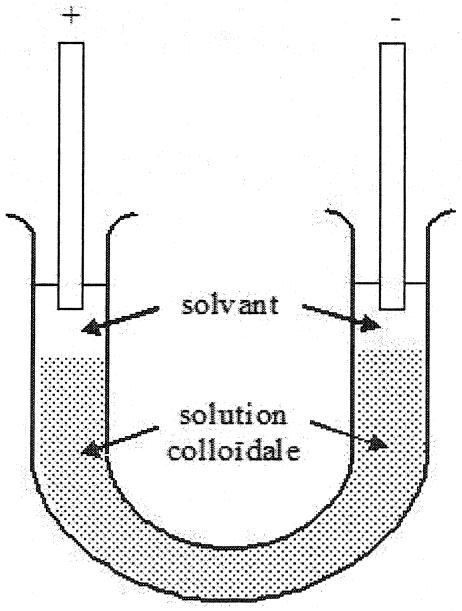


Figure 1.5 Schéma d'un dispositif pour étudier l'électrophorèse

Décrivons maintenant physiquement la conduction électrophorétique. Considérons une particule portant une charge q placée dans un champ électrique E. La force électrostatique F_e agissant sur cette molécule vaut

$$F_e = qE \quad (1.1)$$

et sera bien sûr orientée vers l'électrode de charge opposée. Une force de friction F_f s'opposera à cette force électrostatique. En première approximation, on peut assimiler la particule à une sphère de rayon R. La force de friction dépend alors du rayon R de la particule, de la viscosité de la solution électrolytique (η) et de la vitesse de la molécule v selon l'équation :

$$F_f = 6\pi\eta R v = fv \quad (1.2)$$

où $f = 6\pi\eta R$ est défini comme le coefficient de friction de translation.

Évidemment, en régime permanent, ces deux forces sont égales et opposées. On peut donc tirer la vitesse de la molécule à l'équilibre v_{ep}. On trouve :

$$v_{ep} = \frac{qE}{6\pi\eta R} \quad (1.3).$$

Ainsi, la vitesse d'une particule dans un champ électrique est directement proportionnelle à sa charge et inversement proportionnelle à sa taille. On peut définir la mobilité électrophorétique μ_{ep} d'une particule comme :

$$\mu_{ep} = \frac{v_{ep}}{E} = \frac{q}{6\pi\eta R} \quad (1.4).$$

Ce modèle très simple, que nous pouvons considérer comme une première approximation de la conduction électrophorétique, peut être complexifié pour rendre compte plus exactement de la réalité. Par exemple, il est possible de corriger l'expression afin de tenir compte de la non sphéricité de la particule et de considérer l'effet d'écrantage de la charge à la surface de la particule par les ions présents dans la solution électrolytique. Le principe général qui peut être compris de ce modèle demeurera cependant le même avec ces ajouts.

L'effet d'écrantage mentionné précédemment mérite une attention particulière car c'est un phénomène important lié à la stabilité d'une solution colloïdale, en plus d'intervenir dans la mesure du mouvement électrophorétique d'une particule chargée. L'écrantage se produit lorsque les particules chargées sont dans une solution électrolytique, c'est-à-dire une solution contenant des ions. Les ions de charge opposée à la surface des particules sont alors attirés par les particules alors que les ions de même charge sont repoussés. Cette réorganisation spatiale des ions autour des particules donne naissance à ce que l'on appelle une double couche électrique, qui s'apparente à un condensateur chargé car elle peut être représentée comme deux couches ioniques de charges opposées espacées par une couche de solvant d'épaisseur δ. Dans ce qui suit, nous étudions plus exactement comment les ions présents dans la solution se réorganisent en présence d'une surface chargée. Nous considérons seulement une surface plane afin de simplifier le traitement mathématique, mais les conclusions générales qui en découlent sont aussi valables pour des particules sphériques en solution.

La densité de charge $\rho_e(x)$ des ions en solution en fonction de la distance x d'une surface plane chargée s'écrit :

$$\rho_e(x) = \sum_i z_i e n_i(x) \quad (1.5)$$

où z_i est la valence de l'ion de type i, e est la charge électronique et $n_i(x)$ est la densité des ions de type i à une distance x de la surface. La densité des ions dans une solution près d'une surface chargée est déterminée par la compétition entre la force électrostatique et l'influence de l'agitation thermique selon la relation

$$n_i(x) = n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi(x)}{kT}\right) \quad (1.6)$$

où n_{i0} est la densité des ions à un point de potentiel nul, $\psi(x)$ est le potentiel électrique à la position x, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. On peut donc exprimer $\rho_e(x)$ comme

$$\rho_e(x) = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi(x)}{kT}\right) \quad (1.7).$$

On peut maintenant effectuer une approximation connue sous le nom d'approximation de Debye-Hückel, qui suppose que $z_i e \psi(x) << kT$. Cette approximation est respectée pour une surface faiblement chargée à la température ambiante, ce qui est assez courant pour les particules d'un sol. Ainsi, en faisant l'expansion au premier ordre de l'exponentielle on obtient:

$$\rho_e(x) = \sum_i \left(z_i e n_{i0} - \frac{z_i^2 e^2 n_{i0} \psi(x)}{kT} \right) = -\sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i0} \psi(x)}{kT} \quad (1.8)$$

puisque la somme des $z_i e n_{i0}$ doit être nulle (solution globalement neutre). Afin de trouver une expression explicite de $\rho_e(x)$, il faut faire intervenir une autre expression reliant $\psi(x)$ à $\rho_e(x)$. On peut prendre l'équation de Poisson qui donne le potentiel électrique en fonction de la densité de charge

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_e(x)}{\varepsilon} \quad (1.9)$$

où ε est la permittivité électrique du liquide. En substituant $\rho_e(x)$ de la dernière équation par l'expression que nous avons trouvée précédemment on trouve :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i0}}{\varepsilon kT} \psi(x) \quad (1.10).$$

En prenant

$$\kappa^2 = e^2 \sum_i \frac{z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon kT} \quad (1.11),$$

où $1/\kappa$ représente l'épaisseur effective de l'atmosphère ionique, l'équation (1.9) se résume à

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi(x) \quad (1.12).$$

Cette dernière équation peut être résolue simplement en prenant les conditions aux frontières $\psi = \psi_0$ en $x = 0$ et $\psi = 0$ quand $x = \infty$ où ψ_0 est le potentiel électrique à

l'interface particule-solution. On trouve finalement l'expression du potentiel électrique à une distance x d'une surface plane faiblement chargée :

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.13).$$

Ainsi, le potentiel électrique à la surface d'une surface plane faiblement chargée décroît exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de la surface. On peut aussi trouver comment varie $\rho_e(x)$ en utilisant les expressions 1.9 et 1.12, ce qui donne:

$$\rho_e(x) = -\varepsilon\kappa^2\psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.14).$$

Le signe négatif signifie simplement que le signe de la densité de charge à proximité de la surface chargée sera de signe opposé à celle-ci, ce à quoi nous nous attendons qualitativement. On remarque que la valeur absolue de la densité de charge à l'intérieur du liquide à la surface décroît aussi exponentiellement. À proximité de la surface chargée, nous trouvons donc une couche diffuse d'ions de charge opposée à celle de la surface. La constante $1/\kappa$ qui s'exprime en mètre donne donc une idée de l'épaisseur de la couche diffuse ionique et est une propriété de la solution électrolytique (puisqu'elle dépend de la concentration et la valence des ions en présence). Ainsi, pour une température T donnée, plus la concentration ionique et la valence (en valeur absolue) sont élevées, plus la couche diffuse ionique est mince, ou, autrement dit, plus l'écrantage de la charge présente à la surface est efficace. ψ_0, pour sa part est une propriété de la surface chargée. Pour une surface possédant une charge plus importante (telle que $z_i e\psi(x) > kT$), on peut montrer que le potentiel électrique décroît aussi exponentiellement avec x [17]. Aussi, lorsque l'on considère des particules sphériques faiblement chargées de rayons R, le potentiel électrique $\psi(r)$ à une distance r (telle que $r > R$) s'écrit [17] :

$$\psi(r) = \psi_0 \frac{R}{r} \exp[-\kappa(r-R)x] \quad (1.15).$$

Ainsi le potentiel électrique d'une particule chargée décroît plus rapidement en fonction de la distance que celui à la surface d'une surface plane, mais les conclusions générales demeurent les mêmes. C'est-à-dire qu'il y a autour des particules chargées un nuage diffus d'ions dont la charge est opposée à la charge présente à la surface de celles-ci, et

que la concentration d'ions de charge opposée décroît assez rapidement lorsque l'on s'éloigne de la surface. Si un champ électrique E est appliqué, les particules chargées se mettent en mouvement comme nous l'avons vu précédemment. Le nuage diffus d'ions prendra alors une forme complexe qui dépasse le cadre de ce mémoire, mais nous pouvons imaginer que les ions situés près de la surface de charge opposée y restent à cause de l'interaction électrostatique. Ainsi la charge effective q' de ce système « solidaire » ions-particule soumis à un champ électrique E, qui atteint la vitesse électrophorétique v_{ep} donnée par l'équation 1.2, sera plus faible que la charge réelle q ($q' < q$) présente à la surface de la particule. Une mesure de la vitesse électrophorétique nous donne donc accès à la charge efficace q' et non à la charge réelle q présente à la surface d'une particule. Notons aussi que le résultat d'une mesure de vitesse électrophorétique est normalement exprimé en terme du potentiel électrique ψ_0 qui est relié à la charge q d'une particule sphérique de rayon R selon la relation :

$$\psi_0 = \frac{q}{4\pi\varepsilon R} \quad (1.16).$$

L'équation 1.3 qui exprime la vitesse électrophorétique d'une particule sphérique chargée devient lorsqu'exprimée en terme de ψ_0, le potentiel électrique à la surface de la particule:

$$v_{ep} = \frac{2\varepsilon\psi_0 E}{3\eta} \quad (1.17).$$

À cause du phénomène d'écrantage, nous savons que des ions de charge opposée à la surface de la particule contribuent à ce que la charge effective vue par le champ électrique soit plus faible que la charge réelle. Il en sera de même pour le potentiel électrique. Le potentiel qui est accessible par des mesures expérimentales est le potentiel électrophorétique, communément appelé potentiel zêta (ξ). Donc, une mesure de la vitesse électrophorétique de particules chargées donne accès à la valeur du potentiel zêta selon l'équation :

$$v_{ep} = \frac{2\varepsilon\xi E}{3\eta} \quad (1.18).$$

1.1.6 Stabilité d'une solution colloïdale

La stabilité d'une solution colloïdale est souvent une condition nécessaire à son application et mérite donc qu'on s'y attarde. L'étude de la stabilité est très complexe et son étude complète implique la considération d'un nombre très important de paramètres. Nous résumons ici les principales notions relatives à la stabilité des sols et les principaux facteurs la favorisant. Pour une étude plus approfondie, les ouvrages de Hunter [15], Evans et Wennerström [16] ou Shchukin et al. [17] peuvent être consultés.

L'instabilité de la dispersion mène à l'agglomération des particules, c'est-à-dire que deux particules, qui viennent en contact lorsqu'animées par un mouvement Brownien, restent collées. Si les particules peuvent être redispersées par simple agitation, on parle de floculation et l'agglomération est réversible, à l'inverse, lorsque l'agglomération est irréversible, on parle de coagulation. Un cas extrême de coagulation est la coalescence des particules en contact pour en former une plus grosse. Mis à part ce cas extrême, il n'y a pas de frontière franche entre l'agglomération réversible et irréversible, le critère de sélection étant plutôt qualitatif. Pratiquement, il devient important de connaître les conditions qui permettront de conserver le sol dans un état le plus stable possible en évitant surtout l'agglomération irréversible.

Le facteur déterminant du contrôle de la stabilité est l'interaction entre la phase dispersée, les particules, et le milieu de dispersion, le liquide. Lorsque le milieu de dispersion est l'eau, des particules dont la surface est plutôt hydrophobe (qui possède peu de groupes hydrophiles) ont tendance à s'agglomérer pour minimiser l'énergie interne du système (essentiellement de l'énergie libre de surface) et celui-ci est thermodynamiquement instable. À l'inverse, dans le cas de particules hydrophiles où les molécules d'eau peuvent bien hydrater (recouvrir) la surface, le sol est stable. Deux facteurs principaux peuvent contribuer à l'augmentation de la stabilité de particules hydrophobes dans un milieu aqueux, soit 1) la modification de la surface des particules

pour les rendre « artificiellement » hydrophiles ou introduire une répulsion stérique et 2) la présence d'une charge à la surface des particules.

La modification de la surface des particules implique l'ajout d'au moins un type de molécules dans le système. Souvent, cette molécule est amphiphile (chaîne hydrophobe et tête hydrophile), de telle sorte que la chaîne hydrophobe est en contact avec la particule et la tête hydrophile est orientée vers l'eau pour minimiser l'énergie libre de surface du système. Ce type de molécules est appelé surfactant et la stabilité vient principalement du fait que la « nouvelle » surface de la particule vue par l'eau est hydrophile et peut donc être hydratée. Le même effet peut être obtenu si une molécule possédant un groupement chimique est capable de réagir chimiquement (liaison covalente) avec la surface de la particule d'un côté et un groupement hydrophile de l'autre. Il est aussi possible d'ajouter de longues chaînes polymériques dans le sol. Si le polymère est bien choisi, une partie de la chaîne est adsorbée à la surface des particules et l'autre s'étend dans le solvant. Le sol est alors stabilisé par la répulsion stérique entre les chaînes du polymère à l'origine de la configuration spatiale des chaînes de polymère et de leur impénétrabilité. Il y a donc toujours un espace minimal, qui correspond à deux fois l'épaisseur de la couche de polymère sur une particule, entre deux particules recouvertes qui entrent en contact.

Le deuxième facteur favorisant la stabilité d'une solution colloïdale de particules plutôt hydrophobes est la présence d'une charge électrique à la surface des particules. La présence de cette charge est à l'origine de la répulsion électrostatique entre les particules. Comme nous l'avons vu précédemment, en présence d'électrolytes, il y a formation d'une couche ionique diffuse, de charge opposée à la charge de la particule. La présence de cette couche contribue à la stabilité du sol même si elle écrante la charge à la surface de la particule. En effet, deux particules possédant une couche ionique diffuse de même charge, qui s'approchent l'une de l'autre, subissent une force répulsive due à l'impénétrabilité des couches ioniques. La théorie DLVO (pour Derjaguin et

Landau, ainsi que Verwey et Overbeek qui ont publiés indépendamment une analyse quantitative théorique de la stabilité des colloïdes) décrit très bien ce phénomène. Cette théorie prend en considération les forces attractives de van der Waals entre les particules et répulsives entre les couches ioniques. On trouve que des couches ioniques épaisses favorisent la stabilité de la dispersion par l'apparition d'une barrière de potentiel qui doit être franchie pour que deux particules puissent entrer en contact. Plus cette barrière de potentiel est importante par rapport à l'énergie cinétique des particules animées d'un mouvement Brownien (soit environ kT), moins l'agglomération est présente. Or, nous avons vu précédemment qu'une augmentation de la concentration ionique et/ou de la valence de l'ion qui entoure la particule engendre une diminution de l'épaisseur de la couche ionique diffuse. Ceci explique pourquoi il est possible expérimentalement d'induire l'agglomération d'une solution colloïdale initialement stable par l'ajout d'une grande concentration d'un sel.

1.1.7 Fabrication des solutions colloïdales

Penchons-nous maintenant sur les méthodes utilisées pour produire des sols. Deux stratégies principales sont employées: (1) la dispersion qui consiste à transformer une substance solide à l'état massif en granules et (2) la condensation qui permet plutôt la croissance de particules à partir de précurseurs chimiques. La dispersion se fait normalement de façon mécanique par simple broyage de la substance solide en présence du milieu de dispersion et souvent de surfactants. Ce dernier est ajouté afin de réduire la tension interfaciale entre les particules et le milieu de dispersion et ainsi favoriser leur dispersion dans le liquide. La condensation permet la production de particules par voie chimique ou par condensation d'une vapeur. La voie chimique regroupe les réactions chimiques en solution conduisant à la précipitation d'un produit solide en particules de faible dimension. Les réactions d'hydrolyse, de double décomposition ou d'oxydo-réduction sont toutes des exemples de réactions de précipitation pouvant être utilisées pour produire des sols. La condensation par vapeur implique la vaporisation d'un matériau, puis sa solidification sous forme de particules dans un milieu de dispersion.

L'utilisation d'un arc électrique produit entre deux électrodes constituées du métal à disperser, placées dans un milieu de dispersion, permet la vaporisation du métal. Les vapeurs se condensent ensuite dans le liquide et forment des particules de taille colloïdale. Nous pouvons également inclure la production de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide (voir sous-chapitre 1.3, ci-dessous) comme exemple de méthode pour produire des solutions colloïdales par condensation de vapeur, bien que cette technique soit encore trop récente et marginale pour être mentionnée dans les références générales consultées.

Maintenant que nous avons abordé les principales techniques de production des sols, nous pouvons nous attarder plus spécifiquement sur les méthodes les plus utilisées menant à la production de solutions colloïdales d'or. Les solutions colloïdales d'or sont typiquement produites par la réduction d'une solution aqueuse d'un sel d'or comme l'acide tétrachloroaurique ($HAuCl_4$) par un agent réducteur comme l'acide citrique, l'hydrazine, le formaldéhyde, l'acide ascorbique et plusieurs autres [18]. Déjà pendant l'Antiquité, on s'intéressait à la production de sols d'or pour son utilisation à des fins thérapeutiques et décoratives [18,19], mais Faraday a été le premier à rapporter dans une revue scientifique la production et l'étude de colloïdes d'or en réduisant une solution aqueuse de chlorure d'or avec du phosphore blanc [20]. Depuis, les techniques de production se sont raffinées avec l'introduction dans la solution aqueuse de molécules pouvant réagir chimiquement (comme les molécules contenant des thiols –SH ou amines $–NH_2$) ou interagir physiquement (par des interactions électrostatiques ou hydrophobes par exemples) avec la surface des particules de manière à mieux contrôler la taille des particules produites et de favoriser leur stabilité [19,21]. Il est donc maintenant possible de produire des particules dont la distribution de la taille est étroite et centrée sur une valeur prédéterminée. Les particules d'or produites de cette façon possèdent une charge négative qui est attribuée à la présence d'anions OH^- ou Cl^- ou encore de molécules réductrices négativement chargées adsorbés à leur surface [22]. La présence de ces molécules chargées sur les particules constitue cependant une source de contamination

de leur surface qui peut gêner les réactions subséquentes avec des biomolécules dans le cadre d'une utilisation des particules à des fins de biodétection.

1.2 Production de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide

La focalisation d'une radiation laser à la surface d'une cible solide peut engendrer sa pulvérisation si l'énergie incidente est suffisante, ce phénomène s'appelle l'ablation laser. Celle-ci est couramment utilisée directement dans l'air ou sous vide pour faire de l'usinage ou du micro-usinage de matériaux. Elle permet aussi de produire des couches minces. En effet, lorsqu'elle est effectuée dans une enceinte sous vide ou sous une pression résiduelle faible, dans une configuration qui permet à la matière éjectée de la cible de se déposer sur un substrat disposé face à cette dernière, il y a alors croissance d'une couche mince. L'ablation laser en milieu liquide, c'est-à-dire lorsque la cible à pulvériser est immergée dans un liquide, est beaucoup moins utilisée et étudiée. Il y a tout de même un intérêt croissant depuis un peu plus de dix ans pour ce type d'ablation laser, car ses applications potentielles sont relativement nombreuses. On peut penser par exemple aux applications médicales comme les chirurgies au laser intraoculaires (directement dans l'oeil) et la lithotripsie laser (élimination de pierres au niveau des reins ou de la vésicule biliaire) [23-25], ainsi que pour effectuer du micro-usinage (Kruusing en fait une revue complète dans [26] et [27]) et produire des solutions colloïdales. Dans ce dernier cas, on s'intéresse plutôt à la matière éjectée lors de l'ablation laser effectuée sous environnement liquide qui peut donner lieu à la présence de nanoparticules dispersées dans le liquide. Ce sujet faisant l'objet du présent mémoire, nous passons ici en revue les travaux qui ont été fait depuis un peu plus de 10 ans pour produire des solutions colloïdales par ablation laser en milieu liquide. Le lecteur pressé peut se référer au tableau 1.2 pour avoir une idée des travaux qui ont déjà été fait pour produire des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieux aqueux. Notons que cette revue se limite aux articles où les particules sont fabriquées par l'ablation laser d'une cible immergée dans un liquide. Nous ne couvrons donc pas ici

les travaux qui traitent de la modification de la taille et/ou de la forme de nanoparticules, produites par d'autres techniques, par l'irradiation de la solution colloïdale avec un faisceau laser (comme par exemple Kamat et al. [28], Takami et al. [29] et Link et al. [30]).

Tableau 1.2 Revue des travaux effectués pour produire des nanoparticules métalliques par ablation laser en milieux aqueux

Auteurs	Laser	Matériaux	Milieu aqueux	Distribution en taille	Commentaires
Henglein [31,32]	Rubis, 694 nm	Au, Ni et C	Eau pure	2-4 nm pour Au	Ablation de couches minces
Cotton [33,34]	Nd:YAG, 1064 nm	Ag, Au, Pt, Pd et Cu	Eau pure	10-50 nm pour Ag	Son pendant ablation
Stepanek [35-37]	Nd:YAG, 1064 nm, 20ns et 40 ps	Ag	Eau pure, NaCl, phtalazine	6-140 nm (ns), 6-80 nm (ps)	Réduction de la taille par Cl^- et molécules (pht)
Yeh [52-56]	Nd:YAG, 1064 et 532 nm	Ag	Eau pure, SDS, CTAB	4-120 nm	Réduction de la taille par SDS et CTAB
Kondow [60-63]	Nd:YAG, 1064 et 532 nm	Au, Ag et Pt	Eau pure, SDS	5-50 nm	Réduction de la taille par SDS
Tsuji [71-74]	- Nd:YAG, 1064, 532 et 355 nm - Ti:saphire, 800 nm, 120 fs	Ag	Eau pure	5-160 nm pour ns 5-90 nm pour fs	Dispersion en taille réduite avec laser femtoseconde
Shafeev [75,76]	Vapeur de Cu, 511 nm, 20 ns	Ag, Au, Ti et Si	Eau pure	20-200 nm pour Au et Ag	Oxidation du Ti et Si dans l'eau
Park [79]	Nd:YAG, 1064 nm	Ag	NaCl	5-50 nm	Réduction de la taille par Cl^-
Compagnini [80]	Nd:YAG, 532 nm	Ag et Au	Eau pure	10-30 nm pour Ag et Au	Particules métalliques
Meunier [84,85]	Ti:saphire, 800 nm, 120 fs	Au	Eau pure, CDs	- 3.5 ± 1nm (faible fluence) - 2.5± 1 nm (Au dans CDs, fluence élevée)	- Taille dépend de la fluence - CDs réduisent la taille des particules

1.2.1 Henglein et al.

Fotjtik et Henglein sont les premiers, en 1993, à avoir rapporté l'utilisation de l'ablation laser de films minces ou de poudres placés dans un solvant pour produire des solutions colloïdales [31]. Ils ont utilisé la radiation d'un laser à rubis de longueur d'onde de 694 nm pour produire des particules d'or, de nickel et de carbone. Les particules d'or ont été produites en pulvérisant une couche d'or de 50 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de verre dans de l'isopropanol désaéré par barbotage d'argon. Les sols d'or produits présentent un pic d'absorption autour de 520 nm dû à la résonance d'un plasmon de surface. Ils ont remarqué que la taille des particules produites diminuait avec une augmentation de la fluence du laser passant de 2-4 nm pour une fluence de 27 J/cm^2 à 13-19 nm pour une fluence de 2.3 J/cm^2. Ils rapportent aussi avoir produit des sols d'or stables dans de l'eau et dans du cyclohexane, mais ne discutent pas de l'influence du solvant sur les propriétés physico-chimiques des particules produites. Des particules de nickel 3-4 nm ont aussi été produites en pulvérisant une couche mince de nickel (15 nm) dans une solution aqueuse de $2x10^{-4}$ M de polyacrylate de sodium. Ici, le polyacrylate de sodium, un polymère, est incorporé pour stabiliser le sol. Le spectre d'absorption obtenu correspond bien à celui attendu pour des particules métalliques de nickel. De plus, des particules de carbones ont été produites en pulvérisant un substrat de carbone 150 µm (sans support de verre) dans de l'eau, de l'isopropanol ou du cyclohexane. La microscopie électronique révèle la présence de particules ayant une dimension de 1-3 nm. Il est possible que des amas d'atomes de carbone plus petits soit aussi produits puisque le spectre d'absorption du sol présente de nombreux maxima qui pourraient être expliqués par la présence de particules de taille inférieure au nanomètre. Des analyses de diffraction de rayons X ont montré que les particules possèdent la structure cristalline du graphite. Enfin, en focalisant la radiation laser (500 J/cm^2) dans une dispersion de particules de carbone (le diamètre des particules initiales étant de quelques microns) dans du toluène, des particules de C-60, C-70 et C-80 à 90 sont produites. Bien que les auteurs ne proposent pas de mécanisme pour expliquer la production des nanoparticules

obtenues par ablation laser en milieu liquide, ils font remarquer que l'interaction laser-matière donne lieu à des températures de plusieurs milliers de degrés Kelvin et à une émission lumineuse intense similaire à ce qui est obtenu par une décharge plasma. La présence du liquide permet de refroidir rapidement les produits de la désintégration.

Dans un deuxième article publié la même année qui discute de façon assez générale des propriétés physico-chimiques des nanoparticules métalliques, Henglein présente de nouveau la technique d'ablation laser en milieu liquide comme une technique permettant la production de particules dont la surface est propre, comparativement aux techniques chimiques [32].

1.2.2 Cotton et al.

Toujours en 1993, peu après la parution du premier article de Henglein et al., Neddersen, Chumanov et Cotton ont eux aussi préparé des solutions colloïdales de nanoparticules de métaux par ablation laser en milieu liquide [33]. Des particules de Ag, Au, Pt, Pd et Cu ont été fabriquées en focalisant la radiation laser de 1064 nm d'un laser Nd :Yag à la surface d'un substrat massif du métal à pulvériser immergé dans de l'eau, du méthanol ou de l'acétone. Le but avoué de ce groupe était d'obtenir, par cette technique, des particules métalliques stables dont la surface est propre (comparativement aux techniques de fabrications chimiques), afin de les appliquer pour la diffusion Raman amplifiée par la surface (appelée en anglais, Surface-Enhanced Raman Scattering - SERS). Cette technique de caractérisation spectroscopique implique l'adsorption de la molécule à étudier sur la surface d'une particule métallique qui peut amplifier le signal détecté de plusieurs ordres de grandeurs. Or l'adsorption de molécules à la surface peut être grandement influencée par la présence d'ions ou d'autres molécules déjà présentes à la surface, d'où l'intérêt d'avoir des particules propres. Les auteurs parlent aussi de l'ablation laser en milieu liquide comme d'une technique permettant de produire rapidement des solutions colloïdales de pratiquement n'importe quel métal dans le solvant désiré. Ils rapportent cependant avoir remarqué la décomposition de l'hexane et

du cyclohexane par la radiation laser de 1064 nm, ce qui limite l'utilisation de ces solvants comme milieu de fabrication. De plus, les métaux réactifs comme le cuivre peuvent réagir avec des espèces hautement réactives induites par le laser dans l'eau pour former des oxydes et/ou hydroxydes de cuivre.

Les auteurs rapportent la présence d'un son produit lors de l'ablation et avancent qu'il y a une corrélation entre l'intensité du son et l'efficacité de l'ablation. Pour eux, ceci est une indication que l'ablation est le fruit d'une abrasion mécanique de la cible plutôt que d'une pulvérisation induite thermiquement. Ils ont aussi vérifié l'effet de la focalisation du faisceau laser à la surface de la cible métallique et sont surpris de constater une diminution de l'efficacité de l'ablation lorsque le faisceau est bien focalisé. Ils notent aussi la présence de grosses particules, en plus des particules plus petites (20 nm pour Ag dans l'eau) lorsque l'ablation est plus efficace. Ils ont montré qu'il est possible d'éliminer les plus grosses particules en centrifugeant le sol pendant quelques minutes. La force centrifuge fait alors précipiter les grosses particules, alors que les plus petites restent dispersées dans le solvant.

Les particules d'Au, Ag et Pt produites par ablation laser dans l'eau se sont avérées bien adaptées pour les mesures de SERS. En effet, l'amplification SERS obtenue pour ces particules est comparable ou supérieure à celle obtenue avec des particules obtenues chimiquement. Le même groupe a d'ailleurs publié un autre article en 1996 où il vérifie l'effet de l'adsorption d'ions I^- et Br^- à la surface de particules d'Ag produites par ablation laser sur le potentiel de celles-ci [34].

1.2.3 Stepanek et al.

Josef Stepanek et ses acolytes ont utilisé l'ablation laser en milieu liquide pour produire, eux aussi, des nanoparticules d'argent afin de les utiliser pour la spectroscopie de type SERS [36-37]. Les particules ont été produites à l'aide de deux lasers Nd :YAG possédant une longueur d'onde de 1064 nm, ayant des impulsions de 40 ps [35,37], et de

20 ns [36]. Aucune étude n'a cependant été effectuée pour vérifier l'effet de la durée de l'impulsion de la radiation laser incidente sur les particules produites. Le lecteur peut difficilement mener lui-même cette comparaison en comparant les résultats présentés car des valeurs différentes en énergie ont été utilisées dans les deux cas. Au premier coup d'œil, il ne semble pas y avoir d'effet remarquable sur la taille des particules produites sauf peut-être la disparition sur les images de microscopie électronique montrées des très grosses particules (> 100 nm) pour la radiation laser de type picoseconde. Dans tous les cas, les particules ont été produites en ajustant le point focal du laser sur le substrat de manière à maximiser l'intensité sonore et l'émission lumineuse comme l'ont fait Cotton et al., ce qui maximise l'efficacité de l'ablation laser. Les auteurs ont aussi remarqué une augmentation de l'efficacité de l'ablation avec une augmentation de l'énergie de l'impulsion laser employée, mais en contrepartie la présence de plus grosses particules à plus haute énergie comme en témoigne l'élargissement du spectre d'absorption autour de 395 nm [36]. Un autre phénomène important observé par ce groupe est la fragmentation des grosses particules par la radiation laser lorsque la dispersion de particules d'Ag est exposée à celle-ci sans qu'il y ait de substrat d'Ag ou en présence de cette dernière mais lorsque le sol est agité pendant la fabrication de manière à ce que toute la solution soit uniformément irradiée.

Une autre contribution importante de ce groupe consiste à avoir, pour la première fois, utilisé des solutions aqueuses de sels ou de molécules comme milieu de production de particules par ablation laser. Ils ont remarqué que l'ajout de NaCl (en concentration inférieure à 70 mM, mais supérieure à 0.07 mM) ou de phtalazine (pht, avec une concentration de 0.01 mM) en relativement faible concentration permet une diminution de la taille des particules produites ainsi qu'une réduction de la dispersion de leurs tailles. De plus, le spectre SERS de la pht de la solution de nanoparticules d'Ag produites en présence de pht est très semblable à celui obtenu de façon conventionnelle en ajoutant la pht à un sol d'Ag déjà préparé, ce qui fait dire aux auteurs que l'ablation laser n'engendre pas la décomposition de la pht en solution. En ce qui concerne le

mécanisme par lequel le NaCl et la pht peuvent réduire la taille des particules, les auteurs proposent que la surface des particules est modifiée par les ions Cl^- (dans le cas du NaCl) ou la pht qui est adsorbée, mais n'offrent pas davantage de détails. On peut noter que d'autres sels, comme le $NaNO_3$ n'ont pas le même effet que le NaCl, ce qui fait dire aux auteurs que c'est l'anion Cl^- qui est impliqué dans la réduction de la taille des particules d'argent.

1.2.4 Yang et al.

À partir de 1998, Yang et ses collaborateurs ont publié passablement d'articles sur l'utilisation de l'ablation laser en milieu liquide pour produire des nanomatériaux [38-45]. Leurs travaux ne s'inscrivent cependant pas dans la lignée des autres travaux présentés dans cette revue, dans la mesure où ils ne citent pas les travaux précédents et ne sont pas cités par les autres groupes. Cela ne diminue cependant en rien la contribution qu'ils apportent au domaine de la production de nanomatériaux par ablation laser en milieu liquide. Ce groupe s'intéresse particulièrement aux réactions chimiques et aux transformations de phases cristallines qui peuvent se produire pendant l'ablation laser d'une cible solide immergée dans un liquide comme en témoigne l'appellation qu'ils donnent au procédé: réaction à l'interface liquide-solide induite par laser pulsé (PLIIR – pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction). Leurs travaux sont inspirés de ceux de Kanetkar et al. qui s'intéressent à la modification de la surface de matériaux par l'irradiation avec un laser pulsé d'une interface solide-liquide [46-48]. Ces derniers ne s'intéressent cependant qu'aux modifications chimiques induites à la surface de la cible et non à la matière qui est éjectée du substrat solide, ce que font Yang et ses collègues. Ce groupe utilise un laser pulsé de type Nd:YAG, à une longueur d'onde de 532 nm et possédant une durée d'impulsion d'environ 10 ns. Avec ce laser, ils ont montré que l'ablation de graphite dans de l'eau ou de l'acétone permet de produire des nanoparticules de diamant [38,39,41,42], alors que lorsque l'ablation d'une cible identique est effectuée dans une solution de 25% d'ammoniac (NH_3) [40], il est possible d'obtenir des particules de C_3N_4. Les auteurs ont aussi réussi à produire des particules de

BN possédant une structure cubique en effectuant l'ablation dans de l'acétone d'une cible de BN possédant une structure hexagonale [43,44]. Enfin, ils ont aussi produit des nanoparticules d'un alliage d'argent et de nickel en effectuant l'ablation laser d'une cible de nickel immergée dans une solution de nitrate d'argent [45]. Notons que dans tous les cas, les auteurs spécifient que les particules produites n'ont pas des structures chimiques ou structurelles identiques, des mélanges hétérogènes sont plutôt produits. Nous n'entrerons cependant pas dans les détails, car les matériaux dont il est question sont passablement différents de ce qui nous intéresse. Nous nous attardons cependant sur les mécanismes proposés d'ablation de la cible et de croissance des particules.

Les auteurs se basent sur les travaux de Fabbro et al. [49], qui ont étudié les effets de l'ablation laser d'une cible solide recouverte d'un liquide, pour dire que les espèces éjectées de la cible ont une énergie cinétique importante et forment un nuage dense près de l'interface solide-liquide. Ils comparent ce stage initial à la génération de la plume plasma produite lors de l'ablation laser d'une cible dans un environnement de faible pression. Ici, cependant la présence liquide confine spatialement le plasma. Celui-ci prend de l'expansion de façon adiabatique à une vitesse supersonique ce qui engendre une onde de choc. Cette dernière est à l'origine d'une augmentation de la pression supplémentaire dans le plasma et contribue à augmenter sa température. Ainsi, un plasma produit à l'interface d'un solide et d'un liquide aura une plus grande température, une plus grande pression et une plus grande densité qu'un plasma produit dans l'air ou sous vide. Les nanocristaux se forment ensuite lorsque le plasma est refroidi par le liquide environnant. Les auteurs insistent cependant sur le fait que le liquide ne doit pas être perçu comme un milieu permettant uniquement de confiner le plasma, puis de le refroidir, mais bien comme un réactant impliqué dans des réactions chimiques qui prennent place lors l'ablation laser à l'interface liquide-solide. Cette dernière affirmation est basée sur leurs propres travaux montrant que des nanoparticules aux compositions chimiques diverses peuvent être produites et ceux de Sakka et al. [50,51] qui ont montré à l'aide d'études d'émissions spectroscopiques lors d'ablation

laser à l'interface solide-liquide que des réactions chimiques peuvent survenir dans le plasma et à l'interface plasma-liquide. Dans le plasma, on peut retrouver des réactions chimiques entre des espèces éjectées de la cible et des espèces provenant du liquide. C'est donc dire que le plasma formé lors de l'ablation laser peut induire une ionisation des molécules dans le liquide (plasma dans le liquide induit par le plasma d'ablation), et que le plasma est en fait un mélange d'espèces provenant de la cible et du liquide. À l'interface plasma-liquide, les espèces présentes dans le plasma peuvent atteindre le liquide et réagir chimiquement avec des espèces présentes dans celui-ci.

Enfin, d'après les auteurs, les valeurs importantes de pression, température et densité atteintes dans le plasma permettent d'obtenir des nanomatériaux en état métastable, c'est-à-dire, des matériaux qui ne peuvent être produits dans des conditions de température et pression normales. De plus, l'atténuation du plasma se produisant assez rapidement à cause de la présence du liquide, limite la taille des particules produites à des dimensions nanométriques.

1.2.5 Yeh et al.

Yeh et ses acolytes se sont aussi intéressés à la fabrication de matériaux nanostructurés par ablation laser en milieu liquide. En utilisant la radiation non-focalisée (comparativement à la plupart des autres groupes qui utilisent une lentille pour focaliser le faisceau laser à la surface de la cible) d'un laser de type Nd:YAG (longueurs d'onde de 1064 et/ou 532 nm), ils ont produit des particules d'argent [52,53], de cuivre [54] et d'hydroxyde d'aluminium [55,56].

En 1998, le groupe a rapporté la fabrication de nanoparticules d'argent en utilisant un laser dans de l'eau, du méthanol et de l'isopropanol [52]. Ils ont trouvé une augmentation de la taille des particules (mais une diminution de la dispersion de la taille) ainsi qu'une augmentation du nombre de particules produites en augmentant l'énergie des impulsions laser et en utilisant une longueur d'onde de 532 nm plutôt que

de 1064 nm. Les particules produites dans l'eau étaient plus grosses que celles produites dans l'isopropanol et le méthanol pour une même énergie par impulsion. L'eau et l'isopropanol permettent d'obtenir des colloïdes stables alors que les particules produites dans le méthanol s'agglomèrent très rapidement. En 2002, ils rapportent de nouveau la production de nanoparticules d'Ag, mais cette fois en utilisant des solutions de dodécylsulfate de sodium (SDS – sodium dodecyl sulfate) et de bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB – cetyltrimethylammmonium bromide), des surfactants anioniques et cationiques respectivement [53]. Ils réussissent alors à produire des particules beaucoup plus fines avec une distribution en taille également beaucoup plus étroite que lorsque l'ablation est effectuée dans l'eau pure. En effet, des particules de 4.2 ± 1.9 nm peuvent être produites dans une solution de 10 mM de SDS et des particules de 7.8 ± 4.5 nm dans une solution de 1 mM de CTAB alors qu'une énergie de 120 mJ/pulse est utilisée. Les auteurs ont remarqué que l'effet d'un surfactant est important seulement lorsque sa concentration est supérieure à la concentration critique nécessaire pour former des micelles (CMC – critical micelle concentration), c'est-à-dire une organisation des molécules de surfactant amphiphiles (chaînes hydrophobes et têtes hydrophiles) de manière à ce que les têtes hydrophiles soient exposées à l'eau et les chaînes hydrophobes regroupées à l'intérieur de la micelle (voir figure 1.6). Cette réorganisation permet de diminuer l'interaction entre les chaînes hydrophobes et l'eau et donc de réduire l'énergie totale du système. Ici, la CMC du SDS est d'environ 8.3 mM et celle du CTAB d'environ 0.92 mM et donc légèrement inférieures aux concentrations rapportées précédemment qui permettent la fabrication de particules d'Ag fines et uniformes. Il est aussi rapporté que les particules produites dans le SDS sont plus stables que celles produites dans le CTAB. Les auteurs expliquent l'effet du SDS en se basant sur les explications de Kondow et al. (voir plus bas), c'est-à-dire que les particules d'argent seraient recouvertes d'une double-couche de surfactants (une première couche où les molécules de SDS recouvrent les particules, les groupements sulfates chargés négativement en contact avec la surface d'Ag, chargée positivement, et une deuxième où les têtes hydrophiles sont exposées à l'eau). Cette double-couche serait très stable et

permettrait une répulsion électrostatique des particules. Dans le cas du CTAB, ce modèle ne tiendrait plus puisque le groupe ammonium est chargé positivement (il y aurait alors répulsion avec la surface d'Ag). Les auteurs proposent alors que les particules sont recouvertes d'une seule couche de surfactant, c'est-à-dire qu'elles seraient recouvertes par les chaînes hydrophobes du CTAB. La différence en taille obtenue pour le SDS et le CTAB est expliquée en partie par la différence dans l'organisation des molécules de surfactant à la surface des particules et par la taille des micelles qui sont plus petites pour le SDS (environ 3.6 nm) que pour le CTAB (5-6 nm).

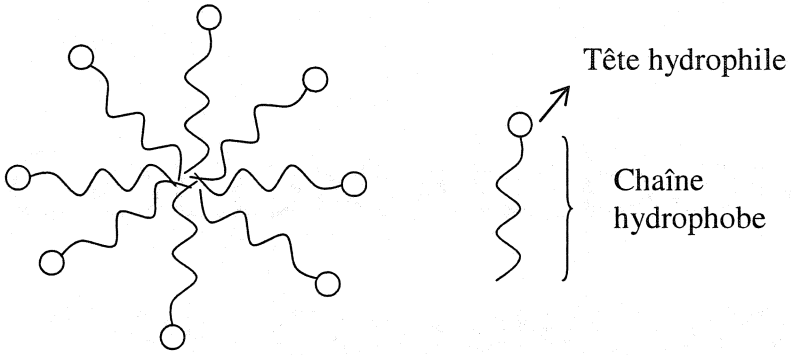


Figure 1.6 Schéma d'une micelle dans de l'eau

Les auteurs ont aussi remarqué qu'une diminution de l'énergie du laser résulte en la production de particules plus grosses lorsque le faisceau laser n'est pas focalisé. Lorsqu'il l'est, la tendance est inversée, c'est-à-dire que des particules plus grosses sont produites lorsque l'énergie du laser est augmentée, ce qui est en accord avec ce que rapportent Kondow et al. (voir plus bas). Les auteurs n'avancent pas d'explications claires pour expliquer ce phénomène.

Yeh a aussi produit des particules de Cu en irradiant avec un faisceau laser une suspension de poudre de CuO dans de l'isopropanol [54]. Ceci démontre qu'il est possible d'induire des transformations chimiques d'oxydoréduction par l'irradiation laser d'un solide immergé dans un liquide. Dans le cas présent, il semble que l'isopropanol est oxydé lors de la réduction de CuO, comme agent réducteur comme en

témoigne la production d'acétone pendant le procédé. Nous ne discutons pas davantage de ce cas car il est passablement éloigné de ce qui nous intéresse.

Un autre cas de réaction chimique entre un solide pulvérisé et le solvant est discuté par Yeh. Il s'agit de la formation de particules d'hydroxyde d'aluminium en pulvérisant une cible d'aluminium dans de l'eau [55,56]. Le produit de l'ablation est un mélange de particules amorphes et cristallines de différentes natures. Sans r<entrer dans le détail des réactions chimiques impliquées, il est important de se rappeler que l'ablation d'un métal reconnu pour réagir facilement avec l'eau, comme l'aluminium, ne permettra pas d'obtenir des nanoparticules métalliques, mais bien des particules du produit de réaction.

1.2.6 Wang et al.

Wang et ses acolytes ont utilisé l'ablation laser en milieu liquide pour produire des nanostructures de Fe [57], Pd [58] et Au [59]. Dans les trois cas, le laser est de type Nd:YAG, avec des impulsions d'environ 6 ns et la deuxième harmonique à 532 nm est utilisée. Dans le cas des particules de Fe et de Pd, les auteurs s'intéressent beaucoup plus aux propriétés des particules obtenues (en vue d'applications technologiques), qu'aux mécanismes impliqués dans leur obtention. Dans le cas des nanostructures d'or, les auteurs étudient plus en détail l'effet des conditions d'ablation sur la forme et la taille des structures obtenues.

Les nanoparticules de Fe ont été produites dans une solution de 0.02 M de bromure de tétrahexylammonium (un surfactant) dans un mélange d'eau et d'éthylène glycol. Des particules de Fe ayant une taille de 3.1 ± 1.1 nm ont été obtenues. Les auteurs rapportent que le surfactant permet de stabiliser les particules et prévient leur agglomération alors que le mélange d'eau et d'éthylène glycol améliore leur dispersion dans le milieu liquide. Les particules de Fe produites semblent avoir des propriétés magnétiques comme en témoigne la diminution de la transmission de la lumière lorsqu'un champs magnétique est appliqué. Des particules de palladium possédant des propriétés

catalytiques ont aussi été produites par ablation laser en milieu liquide. Des particules de 12.7 ± 5.7 nm sont produites lorsque la cible métallique est immergée dans de l'acétate d'éthyle. La taille et la dispersion en taille peut être passablement réduite (2.4 ± 0.5 nm) lorsque les particules sont produites dans une solution de 0.01 M de bromure de tétraoctylammonium dans de l'acétate d'éthylène. Les auteurs expliquent ce meilleur contrôle de la taille des particules par la présence de micelles de surfactants qui stabilisent les nanoparticules et empêchent leur agglomération (on devrait probablement plutôt lire coalescence). Enfin, les auteurs se sont aussi intéressés à la production de nanostructures d'or dans de l'eau déionisée. Les auteurs rapportent que les nanoparticules produites dans l'eau ne sont pas isolées, mais forment plutôt des nanochaînes (des chaînes de nanoparticules) et des réseaux complexes. Les auteurs rapportent aussi que lorsque le récipient dans lequel est effectuée l'ablation laser de la cible en or est refroidi par un bain de glace, les particules qui forment les structures sont plus petites (6 ± 3 nm) que lorsque l'ablation est effectuée à la température ambiante (12 ± 3 nm). Les auteurs proposent un mécanisme de croissance permettant d'expliquer la formation des structures complexes et la diminution de la taille lorsque la température est diminuée. Les auteurs proposent la présence de deux processus: i) la formation d'atomes et/ou d'agrégats d'Au à l'interface solide-liquide qui constituent les précurseurs et ii) la coalescence anisotrope de ces précurseurs menant à la formation du réseau. Une augmentation de la température a pour effet d'augmenter le taux de croissance des précurseurs, d'où l'augmentation du diamètre des nanochaînes obtenues. Les auteurs font ensuite des études sur la modification de la taille et la forme des structures d'Au lorsque la dispersion est irradiée par un faisceau laser de 532 ou 1064 nm, mais nous laisserons cet aspect de côté puisqu'il nous intéresse moins.

1.2.7 Kondow et al.

À partir de l'an 2000, Kondow et ses collègues ont contribué de façon importante au développement de la technique de production de particules métalliques par ablation laser en milieu liquide. Ils ont d'abord étudié la production de nanoparticules d'Ag [60,61],

Au [62] et Pt [63] dans des solutions de surfactant en utilisant un laser Nd:YAG qui émet à 1064 nm (les auteurs utilisent aussi à l'occasion les deuxième et troisième harmoniques à 532 et 355 nm respectivement) et dont les impulsions durent environ 10 ns. Les particules ainsi produites ont ensuite fait l'objet d'études supplémentaires sur la fragmentation [64-67] et la formation de nanostructures de formes complexes [68-70] par leur exposition à une radiation laser pulsée à laquelle les colloïdes absorbent particulièrement. Ce groupe propose ainsi des techniques lasers, donc purement physiques, de produire des nanostructures d'argent, d'or ou de platine de tailles et de formes désirées. Nous nous attardons ici seulement à la production de nanoparticules par ablation laser.

Kondow et ses collaborateurs ont été les premiers à produire des particules métalliques par ablation laser dans des solutions aqueuses de surfactants. Ils se sont particulièrement intéressés au dodécylsulfate de sodium (SDS) qui a été utilisé par Yeh un peu plus tard comme nous l'avons vu plus haut. Autant pour l'Ag [60,61], l'Au [62] que le Pt [63], ils ont remarqué que la taille des particules diminue lorsque la concentration en surfactant est augmentée et lorsque la fluence de la radiation laser diminuée. Ils expliquent ces observations à l'aide d'un modèle dynamique de formation des nanoparticules métalliques. Ce modèle suppose une formation rapide de particules embryonnaires, suivi d'une croissance plus lente qui est en compétition avec l'achèvement de la croissance à cause du recouvrement de la surface par les molécules de surfactants [61]. Chronologiquement, immédiatement après l'ablation laser, un nuage dense d'atomes du métal se forme directement au-dessus de l'endroit où la radiation laser a frappé la cible. Puisque les interactions interatomiques sont beaucoup plus fortes entre des atomes du métal qu'elles peuvent l'être entre un atome métallique et une molécule de surfactant ou de solvant, les atomes du métal forment des agrégats qui grossissent en taille tant et aussi longtemps que des atomes du métal sont présents dans son entourage immédiat. Lorsque les atomes se raréfient, suite à cette formation rapide d'agrégats, les particules formées continuent leur croissance plus lentement lorsqu'elles rencontrent, par diffusion,

des atomes encore libres. Cette croissance lente est en compétition avec le recouvrement de la surface des particules par des molécules de surfactants qu'elles rencontrent aussi par diffusion. Des particules complètement recouvertes de surfactant cessent de croître. Ce modèle ne tient pas compte de l'effet que peut avoir la présence de micelles de surfactants, qui se forment spontanément en solution à partir d'une concentration critique, sur la taille des particules. Les auteurs ont tout de même recours à une structure micellaire pour expliquer la petite taille et la grande stabilité des particules produites à des concentrations de surfactants qui dépassent la concentration critique pour la formation de micelles. En effet, ils proposent la formation de la double-couche de surfactants que nous avons décrite dans la section de Yeh plus haut.

Les auteurs rapportent que la taille des particules d'Ag, Au et Pt produites dans 0.01 M de SDS (concentration légèrement supérieure à la CMC du SDS) suit l'ordre Ag > Au > Pt avec des tailles respectives de 10, 4 et 2 nm. Selon eux, ceci s'explique par une augmentation de la valeur de la température d'ébullition et de l'enthalpie d'évaporation de ces métaux qui suit l'ordre croissant Ag < Au < Pt [63]. Notons aussi que dans le cas de l'or, il a été observé que l'utilisation d'une radiation laser de 532 nm, plutôt que de 1064 nm, permet d'obtenir des particules plus fines, ce qui est expliqué par la fragmentation des plus grosses particules à cause de l'interaction laser-nanoparticules après que ces dernières soient formées.

Dans le cas de l'Au et du Pt, des nanoparticules ont aussi été produites dans de l'eau pure (sans présence de surfactants). Les particules étaient plus grosses que lorsqu'un surfactant est utilisé (20.7 ± 13.1 nm dans le cas de l'Au et 6.2 ± 1.4 nm pour le Pt) [61,69]. De plus, dans le cas du Pt où l'étude a été plus poussée, les auteurs rapportent une augmentation de la taille des particules avec le temps (les particules de Pt mesurent 7.4 ± 1.6 nm après un vieillissement de 1 mois dans l'eau), c'est-à-dire que les particules qui ne sont pas recouvertes d'une couche protectrice de surfactant peuvent coalescer en solution [61].

1.2.8 Tsuji et al.

À partir de l'an 2000, Tsuji et ses collègues ont étudié la formation de nanoparticules métalliques (surtout l'argent, mais également le cuivre dans une moindre mesure) par ablation laser dans de l'eau pure. Ils se sont intéressés à l'effet sur l'efficacité et la taille des particules produites de deux paramètres physiques de la radiation utilisée pour effectuer l'ablation, soit la longueur d'onde [71-73] et le temps d'impulsion [74]. L'étude en fonction de la longueur d'onde a été réalisée à l'aide d'un laser Nd:YAG ayant une durée d'impulsion de 5-9 ns avec les longueurs d'onde de 1064, 532 et 355 nm. À faible fluence, soit inférieure à 1 J/cm^2, les auteurs rapportent une augmentation de l'efficacité de l'ablation avec une diminution de la longueur d'onde, ce qui est en accord avec ce qui est trouvé pour l'ablation laser des métaux dans l'air. La taille des particules ainsi produites n'a pu cependant être déterminée, car la concentration des particules était insuffisante pour préparer des échantillons permettant d'obtenir des images par microscopie électronique en transmission (TEM). Lorsque la fluence est augmentée (supérieure à 1 J/cm^2), l'efficacité de l'ablation augmente avec la longueur d'onde, à l'inverse de ce qui était obtenu à faible fluence. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'absorption par les particules formées pendant le pulse (dans l'ablation laser nanoseconde, la matière commence à être éjectée quelques picosecondes après le début du pulse, donc avant qu'il ait complètement atteint la cible) et lors des pulses précédents. En effet, les nanoparticules d'Ag absorbent beaucoup plus à 355 et 532 nm qu'à 1064 nm. Cette absorption de la radiation laser par les particules a aussi un effet sur leur taille. Les auteurs montrent en effet que particules produites à 355 nm (12 ± 8 nm) sont plus petites que celles produites à 532 nm (26 ± 11 nm) et ces dernières sont plus petites que celles produites à 1064 nm (29 ± 13 nm). Ils expliquent cette tendance par la fragmentation des particules plus grosses. Les auteurs remarquent aussi que la tendance qu'ils ont trouvée diffère de ce que rapportent Yeh et al. [52] (voir plus haut), en ce sens qu'ils obtiennent des particules plus grosses à 532 nm qu'à 1064 nm. Ils expliquent cela par le fait que les expériences de Yeh étaient effectuées dans le régime à faible fluence

(la puissance utilisée par Yeh, soit 0.397 J/cm^2, est inférieure à 1 J/cm^2 et se trouve donc dans un régime différent). Dans ce cas, les auteurs proposent que l'absorption par les particules devient négligeable (insuffisante pour fragmenter les particules) et le mécanisme dominant devient plutôt l'efficacité de l'ablation, c'est-à-dire la quantité de matière éjectée par pulse. Plus cette quantité est importante, plus grosses seront les particules.

L'étude de l'effet de la durée de l'impulsion sur l'efficacité de l'ablation laser d'une cible d'Ag immergée dans de l'eau pure et sur la taille des particules qui en résulte a été menée avec un laser femtoseconde (Ti:sapphire, 120 fs) et un autre nanoseconde (OPO , 8 ns), émettant tous les deux à 800 nm. Les auteurs observent que l'efficacité de l'ablation laser est inférieure dans le cas des impulsions femtosecondes. Une analyse des cratères formés sur la cible confirme que le cratère est beaucoup moins profond dans le cas des impulsions femtosecondes que pour les nanosecondes pour une même énergie de pulse (les conditions de focalisation sont aussi supposées identiques). Les auteurs expliquent cela par le possible transfert d'énergie entre la surface et le liquide (qui ne peut pas être contrebalancé comme dans le cas d'une impulsion nanoseconde, où l'énergie transférée au liquide en en début de pulse est compensée par la suite du pulse incident) ou encore par l'absorption du faisceau par l'eau. Dans ce dernier cas, des effets optiques non-linéaires pourraient produire une diffusion de la radiation incidente et donc réduire l'énergie incidente sur la cible. Pour supporter cette proposition, les auteurs rapportent qu'ils ont pu observer la génération d'une lumière blanche (white-continuum) lorsque la radiation laser était focalisée directement dans l'eau. En ce qui concerne la taille des particules produites, les impulsions femtosecondes permettent d'éliminer presque complètement la présence de très grosses particules (> 100 nm) qui sont présentes pour les impulsions nanosecondes. Il y a cependant aussi beaucoup moins de très petites particules (1-10 nm) dans le cas des impulsions femtosecondes. Les auteurs proposent que ceci pourrait être dû à l'absence de l'interaction entre ces impulsions ultra-brèves et les particules en formation (pour une impulsion femtoseconde

la matière est éjectée après la fin du pulse) et la plus faible interaction avec les particules déjà formée comparativement aux impulsions nanosecondes.

1.2.9 Shafeev et al.

Shafeev et ses collègues ont effectué l'ablation laser de plusieurs substrats dans des milieux liquides différents à l'aide d'un laser à vapeur de cuivre possédant une longueur d'onde d'émission de 510.6 nm et des impulsions de 20 ns. Dans un premier article paru en 2001, ils rapportent la fabrication de nanodisques d'Au et Ag dans de l'eau [75]. En effet, l'étude des images obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) fait dire aux auteurs que les particules ont la forme d'un disque plutôt que d'une sphère. Les arguments avancés ne sont, par contre, pas très convainquants de l'avis de l'auteur de ces lignes. De plus, les auteurs ne proposent aucune raison pour expliquer pourquoi la formation de particules en forme de disque serait favorisée. Les mêmes images TEM permettent de constater que les particules produites à une fluence de 32 J/cm^2 forment des structures complexes (comme des chaînes de 100-200 nm de longueur), alors que les particules produites à plus faible fluence (20 J/cm^2) sont plutôt isolées. Dans les deux cas, les particules produites varient entre 12 et 20 nm environ. Les auteurs croient que la formation des chaînes est due à l'absorption du faisceau laser incident par les particules déjà produites. À plus haute fluence, l'effet sur les particules est plus important, d'où la présence de ces structures de nanoparticules. Un argument de taille qui soutient cette proposition est le fait que des particules produites dans une cellule spéciale permettant un flux continu du liquide au dessus de la cible, et qui limite donc l'interaction entre les particules produites et le faisceau laser incident, sont isolées à une fluence de 32 J/cm^2. Voilà donc une raison qui pourrait expliquer les structures en chaînes obtenues par Wang et al (voir plus haut), avec un laser à 532 nm, soit une longueur d'onde qui est bien absorbée par des nanoparticules d'or. Dans le cas de l'argent, des particules relativement plus grosses (distribution assez large centrée à 60 nm) sont produites à des fluences comparables. Puisque les nanoparticules d'argent n'absorbent que très peu à la longueur d'onde utilisée, les auteurs n'ont pas observé de formations de structures en

chaînes. Dans le cas de l'or et de l'argent, la fluence de la radiation laser était relativement faible de l'avis des auteurs. En effet, ils précisent que les fluences utilisées étaient suffisamment faibles pour éviter la décharge optique du milieu (contrairement à Stepanek et Cotton qui entendaient clairement un son lors de l'ablation). Afin d'obtenir des nanoparticules, la fluence doit cependant être suffisante pour que la valeur seuil de fusion du solide soit atteinte. La conductivité thermique du liquide environnent permet alors à une fine couche de liquide située immédiatement au-dessus de la cible irradiée d'être chauffée à une température dépassant la température de fusion de cible. Le métal fondu se trouve alors entouré par une fine couche de vapeur dont la pression est estimée à quelques dizaines d'atmosphères. Les auteurs précisent que des réactions chimiques peuvent alors se produire entre le métal et les molécules de liquides dans cet environnement à haute température et haute pression. Dans le cas de métaux nobles comme l'argent et l'or, ils n'ont observé aucune réaction chimique entre l'eau et ces métaux. Enfin, cet environnement dense favorise la coagulation rapide des atomes métalliques et donc la formation de nanoparticules.

Dans un deuxième article paru un peu plus tard, soit en 2002, Shafeev et ses collègues rapportent la fabrication de nanoparticules de Ti, Si, Ag et Au dans différents liquides comme l'eau, l'éthanol et le dichloroéthane [76]. Pour ce qui est des particules de Ag et Au, nous n'en reparlons pas car cet article n'amène rien de nouveau. Dans le cas du silicium, des mesures par microscopie à force atomique (AFM) indiquent que les particules ont des tailles allant de 200 à 1000 nm avec une moyenne avoisinant 500 nm. Il semble cependant que ces particules soient composées de nanocristaux dont la taille moyenne varie entre 60 et 80 nm selon le liquide utilisé et la fluence du laser (une fluence plus faible permet de produire des nanocristaux plus petits) d'après des mesures de diffraction de rayons X (XRD). De plus, les particules de Si produites dans l'eau semblent partiellement oxydées. Pour les particules de Ti, la nature de l'environnement liquide de formation influence considérablement la nature des particules produites. Lorsque la cible de titane, qui possède une structure cristalline tétragonale, est immergée

dans de l'éthanol, des particules de Ti possédant une structure cristalline cubique sont produites, soit une phase métastable du Ti qui existe seulement à des températures supérieures à 600 °C. Ce résultat rappelle ceux de Yang et al., qui ont obtenu des particules de diamant à partir de graphite et du BN de structure cristalline cubique à partir de BN de structure hexagonale. Lorsque le liquide est du dichloroéthane, des particules de TiC sont obtenues, ce qui témoigne d'une réaction chimique entre la matière éjectée de la cible et des produits de décomposition du liquide. Enfin, lorsque l'ablation de la cible de Ti est effectuée dans de l'eau, des particules d'oxyde de titane sont obtenues.

Enfin, dans un troisième et dernier article paru en 2003, Shafeev et ses acolytes ont produit des nanoparticules de ZnSe et CdS dans différents liquides comme l'eau, le diéthylèneglycol, l'éthanol, le diméthylsulfoxyde et l'isobutanol [77]. Les particules produites sont cristallines et possèdent une taille d'environ 10 nm. Les particules ne sont par contre pas suffisamment petites pour que des effets quantiques viennent modifier leurs propriétés optiques (ce qui correspondrait à une augmentation de la largeur de bande pour ces semiconducteurs). Les liquides qui permettent d'obtenir des suspensions stables sont l'isobutanol et le diéthylèneglycol.

1.2.10 Liu et al.

Liu, Peng et Sheng ont publié un article sur la fabrication de nanoparticules de carbone et de bore par ablation laser d'une cible de BC dans de l'éthanol ou de l'eau [78]. La radiation laser utilisée est générée par un laser Nd:YAG émettant des impulsions d'environ 10-15 ns à une longueur d'onde de 1064 nm. Les auteurs rapportent que le produit de l'ablation est hétérogène, constitué de particules de carbone (dont la taille est de plusieurs dizaines de nanomètres) possédant la structure cristalline du graphite, de particules de bore possédant un réseau hexagonal ainsi que des nanofibres de carbone. Les auteurs ne discutent pas des raisons expliquant les résultats obtenus, mais soulignent que l'ablation d'une même cible sous vide donne des produits d'ablation amorphes.

1.2.11 Park et al.

Le groupe de Park a étudié l'effet du NaCl sur la production de nanoparticules d'Ag par ablation laser (Nd:YAG, 1064 nm) en milieu aqueux [79]. En fait, ils approfondissent des travaux fait par Stepanek (voir plus haut). Ils trouvent qu'une augmentation de la concentration de NaCl dans l'eau permet d'augmenter l'absorbance autour de 400 nm (plasmon des nanoparticules d'Ag) et de diminuer la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption jusqu'à une concentration critique de 5mM. À des concentrations supérieures de NaCl, l'absorbance diminue et la largeur à mi-hauteur du pic augmente. Les auteurs attribuent ces dépendances en fonction de la concentration de NaCl à la présence d'ions Cl^- qui, en concentration appropriée, favorise l'efficacité de la formation des nanoparticules, réduit leur taille en moyenne et élimine la présence des plus grosses. Ils ont aussi remarqué que la stabilité contre l'agglomération des particules dépendait grandement de la concentration de NaCl en solution. Les particules produites dans des solutions de NaCl sont moins stables que celles produites dans l'eau pure.

1.2.12 Compagnini et al.

Compagnini, Scalisi et Puglisi se sont aussi intéressés à la production de nanoparticules d'Au et Ag par ablation laser en milieu liquide. Un laser de type Nd:YAG possédant une longueur d'onde de 532 nm et un temps d'impulsion de 5 ns est utilisé pour faire l'ablation de la cible métallique. Dans un premier article, ils rapportent avoir produit des particules d'or et d'argent dans de l'eau, de l'éthanol, de l'hexane et du chloroforme [80], alors que dans le second, ils s'intéressent exclusivement à la production de nanoparticules d'or dans des alcanes de différente longueur [81].

Ce qui ressort du premier article est que des particules d'Au et Ag métalliques (composées respectivement d'Au^0 et d'Ag^0) peuvent être produites dans de l'eau, de l'éthanol et de l'hexane. De plus ces particules sont assez petites, soit une moyenne en taille d'environ 12 nm pour l'or et d'environ 20 nm pour l'Ag. Lorsque l'ablation est

effectuée dans le chloroforme, il y a réaction chimique entre les atomes pulvérisés de la cible et les atomes de chlore contenus dans les molécules du liquide. Dans le cas de l'or où une étude XPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X) est montrée, l'or semble être sous la forme d'Au^0 et Au^{3+}. Dans ce dernier cas, les auteurs proposent que l'or forme un composé d'$AuCl_3$ avec le chlore.

Dans le deuxième article, les auteurs rapportent que les particules d'or produites dans des alcanes dont la longueur de la chaîne de carbone est différente ont des formes et tailles différentes. En effet, il semble que lorsque l'ablation est effectuée dans des hydrocarbures plus courts, comme le pentane, il y a des particules de forme plus allongée que lorsque l'ablation est effectuée dans un alcane à la chaîne plus longue comme le décane. Dans tous les cas, cependant, il y a aussi présence de particules sphériques. Les dispersions d'or consistent donc en un mélange de particules sphériques et de nanostructures allongées (des nanochaînes) et la longueur de ces dernières augmente lorsque des hydrocarbures plus courts sont utilisés. De plus, le nombre relatif de ces nanostructures comparativement aux particules sphériques augmente avec la fluence du laser. Lorsque la fluence est inférieure à 5 J/cm^2, on observe uniquement la formation de particules sphériques, indépendamment du solvant utilisé. Les auteurs essaient ensuite d'expliquer les résultats observés. Ils rapportent que Shafeev et al. ont aussi observé des structures en chaînes en effectuant l'ablation laser de l'or dans de l'eau et qu'ils avaient observé une tendance similaire en fonction de la fluence du laser. Ils ne rapportent cependant pas l'explication que ceux-ci avaient avancée pour expliquer ce phénomène (absorption du laser incident par les particules déjà produites), ce qui devrait pourtant s'appliquer aussi ici de l'avis de l'auteur de ces lignes. Compagnini et ses collègues rappellent plutôt le mécanisme de production des colloïdes proposé par Kondow et al. [62] (voir plus haut) qu'ils complètent en utilisant des résultats obtenus par d'autres [82,83] lors d'études détaillées de plasmas obtenus par ablation laser d'une cible dans un environnement gazeux. Ainsi ils avancent que l'évaporation explosive d'une cible peut mener à la production d'un sol par les quatre étapes suivantes: (1) une

plume-plasma est émise de la cible pendant le pulse laser; (2) les atomes évaporés entrent en collision avec les molécules gazeuses (du liquide) ce qui tend à les refroidir, l'efficacité du transfert d'énergie dépend de la masse des atomes et molécules; (3) le refroidissement de la plume-plasma fait qu'elle passe dans un état de sursaturation, ce qui mène à la nucléation homogène de particules; et enfin (4) les particules peuvent ensuite coalescer. Ainsi, d'après ce modèle, les auteurs pensent que le refroidissement de la plume-plasma peut être induit par la masse des hydrocarbures ou par la viscosité du liquide. Les auteurs insistent passablement sur la possibilité que la viscosité soit impliquée dans la forme des particules produites.

1.2.13 Notre approche

Au LPL, nous nous intéressons à la production de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide depuis l'année 2002. Nous utilisons un laser pulsé Ti:saphir émettant à 800 nm et produisant des impulsions d'environ 120 femtosecondes. Nos travaux visent principalement deux buts: 1) produire des nanoparticules intéressantes d'un point de vue technologique, et plus particulièrement possédant des propriétés optiques intéressantes, afin de pouvoir les appliquer éventuellement à la biodétection avec la collaboration notamment d'un groupe spécialisé dans le développement de biocapteurs de l'Institut de Recherche en Biotechnologie de Montréal (IRB - CNRC), et 2) mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de l'ablation laser en milieu liquide autant d'un point de vue de la physique de l'ablation, que des moyens chimiques permettant de mieux contrôler la taille et la chimie de surface des particules produites. Nous nous intéressons principalement à la production de nanoparticules d'or en milieu aqueux, mais d'autres matériaux ont aussi fait l'objet d'études sommaires. En effet, des tests ont aussi été fait avec de l'argent, du titane, du cuivre, du carbone et du silicium [résultats non publiées].

Le groupe de recherche commençait tout juste à s'intéresser à ce sujet de recherche lorsque l'auteur de ces lignes à débuter ces travaux de maîtrise. Les travaux déjà effectué afin de produire des particules d'or montraient déjà des résultats qui se démarquaient de

ce qui était rapporté par les autres groupes en ce qui a trait à la finesse des particules produites en milieu aqueux [84,85]. Le présent projet de maîtrise s'inscrit donc dans la continuité de ces travaux déjà effectués au LPL. Dans un premier article, il est montré que les solutions aqueuses de cyclodextrines, des molécules toroïdales composée d'unités de glucopyranose, permettent la production de nanoparticules possédant une faible taille (environ 2 nm) et une dispersion en taille également faible (1.5 nm) par ablation laser femtoseconde [84]. Il est montré qu'une augmentation de la concentration de cyclodextrine dans l'eau servant de milieu d'ablation permet une diminution de la taille des particules produites. Les auteurs proposent que cet effet soit dû au recouvrement des particules par les molécules de cyclodextrine pendant leur formation, par des interactions de type hydrophobes entre les particules d'or et les molécules. Dans le deuxième article, il est question de la production de nanoparticules d'or par ablation laser femtoseconde dans l'eau d'un point de vue plus fondamental [85]. Les auteurs comparent la taille des particules obtenues en fonction de la fluence laser utilisée. Ils remarquent que la taille moyenne des particules augmente avec la fluence. De plus, à faibles fluences (< 100 J/cm^2) des petites particules (2-10 nm) sont produites et la dispersion de leur taille est relativement faible. De plus, la distribution de leur taille peut être assimilée à une forme gaussienne de façon satisfaisante. En fait, il s'agit certainement des particules d'or les plus petites produites par ablation laser directe (sans avoir recours à la fragmentation des particules par une exposition au faisceau laser après la production) dans de l'eau rapportées à ce jour, sans qu'il y ait d'autres molécules pouvant limiter la taille des particules présentes dans le milieu de production. Pour des fluences laser intermédiaires (entre 100 J/cm^2 et 400 J/cm^2), la distribution de la taille ne peut plus être assimilée de façon satisfaisante à une seule gaussienne, deux gaussiennes doivent maintenant être additionnées pour bien reproduire la distribution expérimentale. Une première gaussienne dont la valeur centrale est relativement faible (< 20 nm) et la largeur à mi-hauteur également petite (< 20 nm) et une deuxième dont la valeur centrale et la largeur à mi-hauteur sont plus élevées. Notons que l'intensité relative de la première gaussienne diminue lorsque la fluence augmente au profit de la seconde.

Lorsque la fluence devient plus importante (> 400 J/cm^2), une seule gaussienne dont la valeur centrale est élevée et la largeur à mi-hauteur importante est nécessaire pour bien représenter les résultats expérimentaux. Les auteurs proposent la présence de deux mécanismes d'ablation pour expliquer ce phénomène. Le premier mécanisme, qui permet d'obtenir des particules fines est l'ablation directe femtoseconde. Le deuxième, qui produit les particules plus grosses et avec une dispersion en taille beaucoup plus large, est attribué au chauffage et à l'ablation de la cible par le plasma généré par les fluences élevées.

Ainsi, bien que la production de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide intéresse un nombre considérable d'équipes de recherche depuis un peu plus de dix ans maintenant, de nombreux aspects de cette technique restent mal compris. Les travaux effectués dans le cadre de cette maîtrise tentent d'apporter quelques éclaircissements quant à la physique de l'ablation laser femtoseconde dans l'eau (chapitre 2) et à l'effet de la nature chimique de l'environnement aqueux utilisé sur la chimie de surface, la taille et la stabilité des particules (chapitres 3 et 4).

CHAPITRE 2 : FEMTOSECOND LASER ABLATION OF GOLD IN WATER: INFLUENCE OF THE LASER-PRODUCED PLASMA ON THE NANOPARTICLE SIZE DISTRIBUTION

Nous reproduisons à ce chapitre, un article soumis au journal *Applied Physics A* intitulé « Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution ». Nous rapportons des travaux effectués afin de mieux comprendre la physique de l'ablation laser en milieu liquide en produisant des nanoparticules d'or par ablation laser femtoseconde dans de l'eau déionisée. Pour ce faire, nous étudions la concentration et la taille des particules ainsi que la masse pulvérisée et la forme des cratères sur la cible dans différents régimes d'ablation. Avant de reproduire l'article, nous présentons les auteurs ayant participé à son écriture et le Résumé (Abstract) qui l'accompagne.

2.1 Authors

J.-P. Sylvestre, A. V. Kabashin, E. Sacher and M. Meunier

Laser Processing Laboratory, Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Case Postale 6079, succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

2.2 Abstract

Femtosecond laser radiation has been used to ablate a gold target in pure deionized water to produce gold colloids. The dimensional distribution of nanoparticles is characterized by the simultaneous presence of two distinct particle populations: one

with low dispersion, having a mean particle size of 5 – 20 nm, and one with high dispersion, having a much larger particle size. By changing the target position with respect to the radiation focus, we study the influence of the plasma formed after the laser pulse in front of the target, during nanofabrication process. We show that the most intense plasma is produced by positioning the target slightly before the geometric focal point. Here, the plasma intensity was found to correlate with the amount of ablated material as well as with the mean size of nanoparticles associated with the second, highly dispersed, distribution of nanoparticles; this suggests the involvement of plasma-related processes in the ablation of material, and the formation of relatively large particles. The thermal heating of the target by the plasma, and its mechanical erosion by the collapse of a plasma-induced cavitation bubble are discussed as possible ablation mechanisms. The gold nanoparticles produced in ultrapure water are of importance for biosensing applications.

2.3 Article

2.3.1 Introduction

Nanoparticles of noble metals are predicted to be, or are already, successfully employed in a wide range of applications, including catalysis, nanoelectronics and, particularly, biosensing. Gold nanoparticles (< 30 nm) are particularly interesting for these tasks since they are chemically stable and strongly absorb light around 520 nm, due to the presence of a resonant surface plasmon excitation [10]. Over the last decade, the major effort has been on the production of stable solutions of small nanoparticles with narrow size distributions and controlled surface chemistry. Although 5-100 nm nanoparticles can be produced by a relatively simple chemical reduction method [86], the surface of these nanoparticles is likely to be contaminated with reaction by-products such as anions and reducing agents, which can interfere with subsequent stabilization and functionalization steps.

The laser ablation of a noble metal target immersed in a liquid was introduced as an alternative physical method for colloidal nanoparticle fabrication [31,33,35,52,53,60-63, 73-76,80,84,85 et Chapitre 4]. In contrast to the chemical reduction method, laser ablation offers the possibility of nanoparticle growth in a controllable, contamination-free environment, a key requirement for the subsequent successful functionalization of the nanoparticle surface. To reduce the size and size dispersion of nanoparticles produced by laser ablation, their growth has been controlled by both chemical and physical methods. The chemical approach consists of the addition of specific molecules, capable of interacting physically or chemically with the surface of the forming particles, to the liquid fabrication environment to limit their subsequent coalescence. In particular, an efficient size reduction was observed by the use of ionic surfactants [53,60-63], although they are not always suited for biosensing applications because of biocompatibility problems. Much more biocompatible cyclodextrins (torus-like macrocycles built up of glucose pyranose units [87]) appear more promising for the size reduction tasks providing nanoparticles with a mean size of 2-2.5 nm and a size dispersion of 1-1.5 nm [84 et Chapitre 4]. In contrast, the physical size control approach employs variations of physical parameters to control the nanoparticle growth. Although limited size reductions can be achieved with nanosecond laser pulses [62,73], femtosecond radiation gave much more efficient size control, permitting mean size particle variations between 4 to 150 nm [85]. Basically, nanofabrication with femtosecond radiation was characterized by the presence of two populations of nanoparticles. The first contained particles with a relatively small mean size (4-15 nm) and a narrow dispersion (8-10 nm FWHM), whereas the second had particles with a much larger mean size (15-130 nm) and a broader size dispersion (20-90 nm FWHM) [85]. Although the data indicate the involvement of radiation- and plasma-related mechanisms of material ablation, many aspects of the phenomenon remain unclear.

This paper also focuses on the femtosecond laser ablation of gold in water. We vary the position of the target with respect to the focal plane of a focusing objective, permitting

not only the variation of the radiation fluence, but also the control of the position of the laser-produced plasma with respect to the target. In order to clarify the role of the plasma in the nanofabrication process, we examine the target mass loss, the sound and visible emission from the plasma, and the concentration of nanoparticles, in addition to the size distribution of the nanoparticles.

2.3.2 Experimental section

a. Femtosecond Laser Ablation

Laser ablation was carried out with a Ti/sapphire laser (Hurricane, Spectra Physics Lasers), which provides 120 fs FWHM pulses (wavelength 800 nm, maximum energy 1 mJ/pulse, repetition rate 1 kHz, beam diameter 7 mm). The radiation was focused by an objective with a focal length of 7.5 cm onto a gold target, forming a focal spot of about 6 μm. The target was placed on the bottom of a 3-mL glass vessel filled with high-purity deionized water (18 MΩ cm), as shown in Fig. 2.1. The height of the water layer above the gold was 12 mm. The vessel was placed on a horizontal platform, which revolved at a constant speed of 0.5 mm/s to form circle-like ablated regions on the target surface. A gold rod (99.99%, Alfa Aesar), with a diameter of 6 mm, was used as the target. The upper surface of the rod was polished prior to each experiment, to provide identical ablation conditions in different experiments. The height of the water layer above the gold was 12 mm.

The position of the target surface with respect to the focal plane of the objective was the main variable parameter in our experiments. The zero point ($Z = 0$) corresponded to the focal plane at the target surface. This point was determined from a scanning electron microscopic (SEM, model Phillips XL20) analysis of craters on the gold, using a relatively low laser pulse energy (0.25 μJ) to avoid plasma heating and self-focusing or filamentation effects [88]. In the experiments, the position of the focusing objective was shifted over the Z-axis, and the laser energy was kept constant at 0.25 mJ/pulse, resulting

in a laser fluence at the focal point of about 400 J/cm^2. To simplify the interpretation of the results, we will consider all manipulations relative to the system of coordinates connected to the objective focal plane. Consequently, target positions before and beyond the objective focus will correspond to positive and negative values of Z, respectively, as shown in Fig. 2.1.

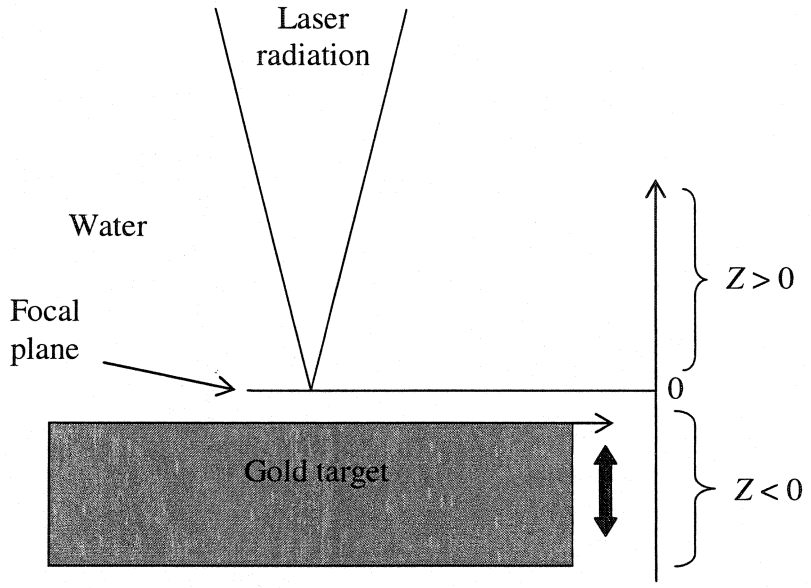


Figure 2.1 Schematic of the experimental setup.

b. Measurements

Measurement parameters were tightly controlled during and after the ablation process. The sound generated was recorded using a microphone connected to a computer. The gold target mass loss was calculated by measuring the mass of the target before and after 20 minutes of ablation, using a microbalance. The craters formed on the target surface were examined by SEM. Absorption spectra of the colloidal solutions were measured just after their production, in the spectral region 350-800 nm, using a Lambda 19 UV-VIS spectrometer (Perkin Elmer). A transmission electron microscope (Philips CM30),

with 0.23 nm point-to-point resolution, was used to obtain micrographs of the gold nanoparticles. A drop of sample solution was placed on a carbon-coated, Formvar-covered copper grid, and dried at room temperature. Typically, the diameters of 500-1000 particles observed on a given micrograph were measured and the particle size (diameter) distribution was calculated.

2.3.3 Results

In our experiments, laser ablation of the gold target in water was accompanied by the production of a plasma plume, visible to the eye, near the target surface; in addition, a sharp sound was heard, which is usually attributed to the collapse of the cavitation bubble in the liquid, formed as a result of the vaporization of a water layer in contact with the plasma [24,25]. Under fixed laser energy, the intensities of both the plasma emission and the sound increased as the target approached the focal plane ($Z = 0$), as shown in Fig. 2.2a However, the most intense sound and plasma emission were recorded when the target surface was slightly in front of the focal plane at Z_{max} = +400-500 μm (Fig. 2.2a). As we found from target mass measurements, in which target mass characteristics were measured after 20 minutes of laser ablation, maximal mass loss took place during the most intense plasma emission and sound, strongly suggesting that the ablation of material relates to the plasma intensity (Fig. 2.2b).

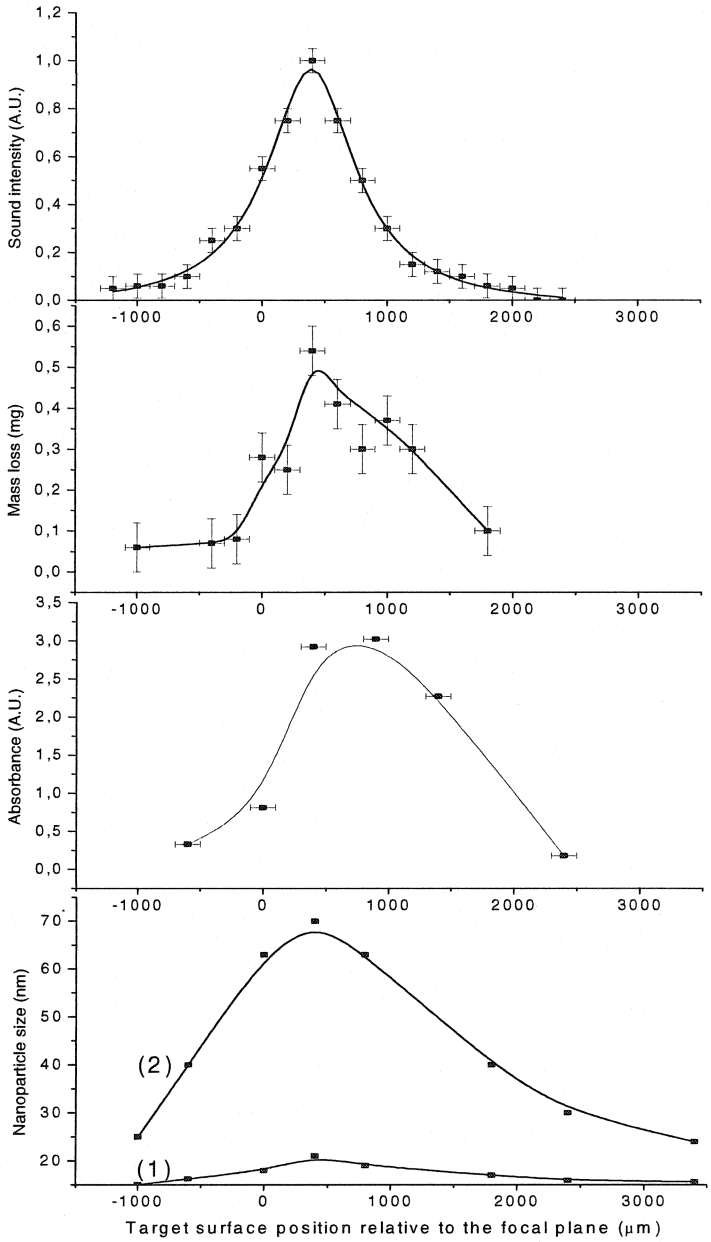


Figure 2.2 (a) Sound intensity, (b) mass loss of the gold target (c) concentration of the gold colloids estimated from absorption spectra and (d) size distribution maxima for low (1) and highly (2) dispersed populations of colloids, as a function of the target position with respect to the lens focal plane ($Z = 0$).

The color of the colloidal solutions also depended on the intensities of plasma emission and sound. The sols appeared dark red, with some yellow metallic tint, when the target was near $Z = Z_{max}$. Such sols strongly scattered incident light, while some nanoparticles from the solution tended to precipitate to form a gold-colored layer at the bottom of the glass vial several hours after fabrication, suggesting the presence of large nanoparticles in the sol. In contrast, far from this point of Z_{max} ($Z > 1500$ μm, $Z < -500$ μm) the sols had a clear red or pink color and were stable for several weeks, suggesting the formation of smaller particles. Absorption spectra of the solutions were characterized by the presence of a peak around 520-530 nm (Fig. 2.3), attributed to the resonant excitation of surface plasmons in individual gold nanoparticles with sizes from 3 to 60 nm; the intensity of this peak is known to be proportional to the concentration of nanoparticles in this range [61-63]. Therefore, using the data on radiation absorption, we can estimate the concentration of relatively small nanoparticles in sols prepared at various target positions. As shown in Fig. 2.2c, the maximal concentration of small nanoparticles was obtained at $Z_{conc.\ max} = +700$ μm, which is close to Z_{max}. The slight difference between $Z_{conc.\ max}$ and Z_{max} is probably explained by the fact that laser ablation at Z_{max} provides much larger nanoparticles, which do not absorb in the wavelength range of 520-530 nm.

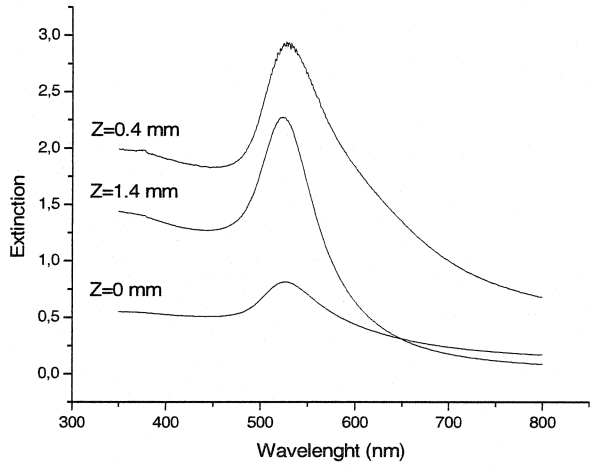


Figure 2.3 Extinction spectra of gold sols prepared by femtosecond laser ablation in water at various target positions.

As in our previous work [85], TEM studies of nanoparticle production confirmed the presence of two populations. Fig. 2.4 presents a typical TEM micrograph and the corresponding size statistics for a sample fabricated near Z = 0. As shown in the figure, the size distribution was characterized by a sharp peak around 10-20 nm and a broad, slowly decreasing tail. Such a distribution requires a superposition of two Gaussian functions, as shown in Fig. 2.4. Here, the net distribution appears to be a combination of a less dispersed population of particles with a mean particle size value close to the net distribution maximum, and a relatively broad, highly dispersed one with much larger mean particle size. Fig. 2.2d presents the mean size, corresponding to maxima of the (1) low- and (2) highly dispersed distributions, as a function of the target surface position along the *Z*-axis. As shown in the figure, the mean nanoparticle size increases as the target approaches the point of the most intense plasma intensity, at Z = 400 μm. However, the size dependence appears to be much more prominent for the highly dispersed particle population compared to the less dispersed one. Indeed, the change of the target position from 3000 μm to 400 μm led to a significant shift of the distribution maximum from 23 to 70 nm for the highly dispersed population, while the relevant shift for the less dispersed one was much weaker, from 15 to 19 nm. We also noticed that the relative intensity of the peak, associated with the highly dispersed distribution, decreased as the target moved away from Z_{max}. In fact, such a moving away from the focal plane corresponded to a decrease of laser fluence on the target surface. Note that a similar decrease of intensity of the highly dispersed distribution or even its complete disappearance was observed in our experiments on decreasing the laser energy under fixed target positioning [85].

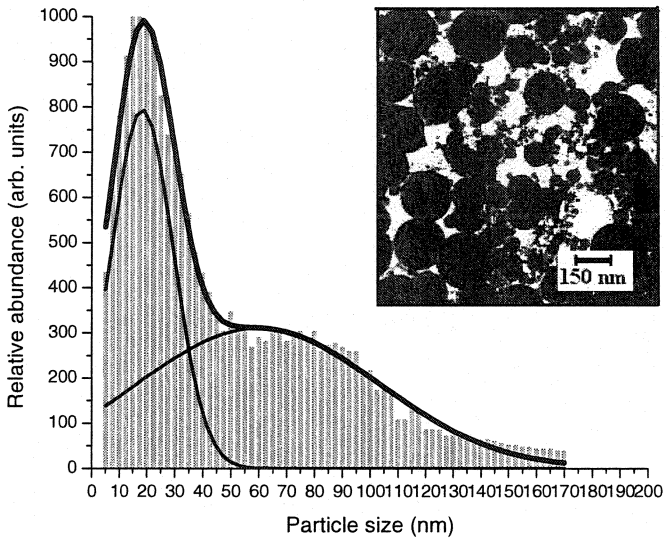


Figure 2.4 TEM micrograph image and corresponding size distribution of gold nanoparticles prepared by the femtosecond laser ablation, when the target surface was at the geometric focus of the objective ($Z = 0$).

Typical craters on the gold target, as seen by SEM after 1000 laser pulses, are found in Fig. 2.5. As shown in the figure, craters are not found when the target surface is far from the focal plane. In this case, ablation leads to the simple removal of the upper surface layer without any indication of melting effects (Fig. 2.5a). In contrast, positioning the target near the plasma intensity maximum leads to clearly visible craters, whose walls contain traces of molten material (Fig. 2.5b). Note that crater profiles can broaden somewhat, due to the change of the spot position on the target surface, as a result of a perturbation of the water layer, leading to a change of its refraction conditions.

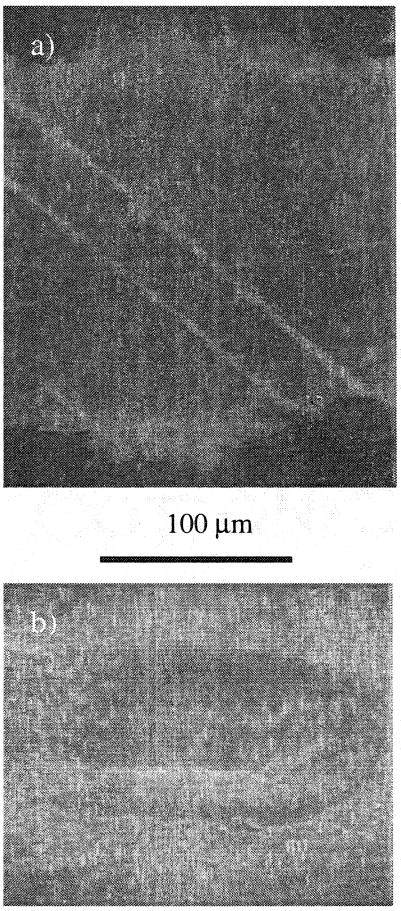


Figure 2.5 SEM images of craters obtained after 1000 laser pulses for the target position at (a) $Z = +\ 2500$ μm and (b) $Z = 400$ μm, corresponding to the plasma intensity maximum. The scratches are due to post-ablation target manipulation.

2.3.4 Discussion

When the femtosecond radiation acts on a solid target, the radiation energy is known to be absorbed by the target itself. Then, several picoseconds after the laser pulse [89] the radiation-related ablation of material takes place, yielding to the ejection of atoms and small clusters [90,91]. The nanoclusters tend to coalesce during their subsequent cooling in the ambient medium, forming particles in the nanometer range. However, when the

radiation fluence is high enough, additional factors related to the presence of the plasma must be taken into account. Basically, the plasma can be formed as the result of the ablation of material from the target or through the optical breakdown of water induced by the femtosecond radiation. In the latter case, the radiation is readily absorbed in water due to non-linear phenomena and a plasma is formed in front of the target surface. Absorbing up to 70% of the laser power [25], the optical breakdown phenomenon decreases the efficiency of pure radiation-related ablation. In our view, the plasma can become intense enough to produce the additional ablation of material, independent of the method of plasma production (direct material ablation or water breakdown production). This may be due to thermal melting of the target surface on contacting the hot plasma [85]. In addition, the laser-provoked initiation of plasma in liquid is accompanied by the production of bubbles, formed as a result of the water vaporization on contacting the hot plasma [24,25]. The bubbles quickly merge to form a single larger bubble, known as the cavitation bubble. The collapse of the cavitation bubble, taking place 50-150 μs after the plasma initiation, is accompanied by a significant release of energy [25]. We reason that this energy is large enough to cause a secondary ablation of material.

In our experiments, we changed the target position with respect to the objective focal plane. In fact, the shift of the target (along the *Z*-axis) from the focal plane, corresponds to an enlargement of the irradiation spot on the surface, which, in turn, decreases the laser fluence. In addition, the defocusing changes the position of the laser-produced plasma with respect to the target. Indeed, when the target is before the focal plane, the plasma can be formed uniquely by ablated material from the target, or by the ablated material in combination with the breakdown-induced plasma in water, leading to different distances between the center of the plasma initiation and the target surface. Furthermore, when the target is beyond the focal plane, two centers of plasma production take place: the first one, localized near the focal point, is much stronger and is related to the breakdown of water, while the second one, associated with the ablated material, is near the target surface. In this case, the two plasmas can be completely

separated under the positioning of the target at some point relatively far the focal plane. Note that the plasma intensity, recorded by sound and optical emission from the plasma, is greatest when the target is slightly in front of the focal plane. This is probably explained by the phenomenon of self-focusing, which can play an important role at relatively high laser intensities. Self-focusing tends to narrow the beam diameter as the laser pulse moves through the aqueous medium, giving rise to the focusing of the beam before the geometric focal plane of the objective [92]. The point of greatest plasma intensity probably corresponds to conditions of radiation focusing on the target surface.

As in Ref. 85, our experiments revealed the presence of two populations of nanoparticles produced by ablation. The first, less dispersed, population was characterized by a relatively small mean nanoparticle size, which decreased only slightly when the target moved away from the point of maximal plasma intensity $Z = Z_{max}$. Furthermore, this population could be efficiently produced even in a region far from the point of Z_{max} (before or beyond the focal plane). Since the ablation in this region is characterized by the absence of target melting effects, as shown in Fig. 5a, it can be attributed to the pure radiation-based ablation of nanoclusters and their subsequent coalescence in the water environment. Indeed, the absence of melting effects is consistent with a significant reduction, or the complete removal, of the heat-affected zone; this is the essential feature of the femtosecond laser ablation due to the shortness of the laser pulse compared to the heat diffusion time [89]. In contrast, the fabrication of the second, highly dispersed, population of nanoparticles was efficient only under the production of a strong plasma, when the target was near Z_{max}. Furthermore, the ablation of material was accompanied by the formation of craters with traces of molten material, as shown in Fig. 5b. Taking into account the absence of melting effects under the femtosecond laser ablation, these craters can only be explained by the involvement of plasma-related processes. As we have already discussed, target heating by the plasma or its erosion through the collapse of the cavitation bubble could be possible mechanisms of the plasma-related ablation of material. The plasma-related origin of the highly-dispersed population is confirmed by

the fact that the increase of the plasma intensity leads to the simultaneous increase of the target mass loss and the mean size of nanoparticles of the highly dispersed population, as shown in Fig. 2. Indeed, the increase of the plasma intensity enhanced the efficiency of plasma-related mechanisms of material ablation, which, in turn, led to higher concentration of ablated particles, increasing the efficiency of the process of their coagulation. Another evidence for the plasma-related origin of this population follows from the geometry of the experiment. One may see from Fig. 1a that the decrease of plasma sound signal was almost the same when the target moved away from Z_{max} in either direction. A similar effect was observed for the plasma emission intensity, suggesting that it is approximately the same when the target is placed at symmetrical distances from Z_{max}. However, as shown in Fig. 2 (b,d), the decrease of the mass loss and the mean size of nanoparticles are much more rapid when the target moves beyond the focal plane. Taking into account that the water breakdown-related loss of the radiation energy is almost the same under the target positions at symmetrical distances from Z_{max}, the rapid decrease can be explained by the detachment of the breakdown-related plasma from the target, which leads to the decrease of the efficiency of the plasma-related ablation.

As a final comment, in order to produce fine nanoparticles by laser ablation in pure water, our results suggest that one should avoid plasma-related ablation and favour pure laser ablation. With a femtosecond laser, this can readily be achieved, for example, by using low laser energy and/or out-of-focus conditions, as shown in our previous studies [85] and in this paper. In contrast, the fabrication of fine (< 10 nm) Au particles by the nanosecond laser ablation of a bulk target in pure water still needs to be confirmed [62,75,76,80]. It is relevant to question the possibility of pure nanosecond laser ablation in water. Indeed, since the nanosecond plasma, appearing picoseconds after beginning of the ns laser pulses, can readily absorb energy from the remaining portion of the laser pulse, it is, therefore, expected to be more intense (hot) then the plasma generated by a

femtosecond pulse (where laser-plasma interactions may be neglected). This should, however, be confirmed with systematic measurements.

2.3.5 Conclusions

In summary, we revealed the existence of two populations of colloids, characterized by low and high size dispersions, produced by the femtosecond laser ablation from a gold target in pure water. By varying the conditions of plasma production through the target shift with respect to the focal plane of the focusing objective, we have shown that the less dispersed population is related to the radiation-related ablation of material, whereas the appearance of the more dispersed population can only be explained by the contribution of effects connected with plasma production. We propose that the target thermal heating by the plasma, or its mechanical erosion by the collapse of a plasma-induced cavitation bubble, are possible mechanisms of plasma-related ablation. A final identification of plasma-related mechanisms requires a time-resolved study of the plasma evolution. These studies are now in progress and will be published later.

2.3.6 Acknowlegments

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for funding.

CHAPITRE 3 : SURFACE CHEMISTRY OF GOLD NANOPARTICLES PRODUCED BY LASER ABLATION IN AQUEOUS MEDIA

Dans les pages qui suivent, nous reproduisons l'article, soumis pour publication le 30 juin 2004, intitulé « Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media » avec la permission du *Journal of Physical Chemistry B* (copyright d'un article non publié 2004 American Chemical Society). Alors qu'au chapitre précédent nous nous sommes attardés à des aspects physiques de l'ablation laser en milieu liquide, nous considérons ici plutôt les effets de l'environnement chimique de fabrication sur les colloïdes d'or obtenus. Plus précisément, nous étudions la chimie de surface des nanoparticules d'or produites par ablation laser femtoseconde dans de l'eau déionisée, ainsi que l'effet de l'ajout de composés chimiques (NaCl, KCl, HCl, $NaNO_3$, NaOH et n-propylamine) dans le milieu de production sur la taille et la stabilité des solutions colloïdales produites. Nous faisons la démonstration que la nature chimique de l'environnement aqueux de fabrication a une incidence déterminante sur la chimie de surface des nanoparticules d'or produites et conséquemment, sur leur taille et leur stabilité. Avant de reproduire le manuscrit soumis, nous présentons les auteurs ayant participé à son écriture ainsi que le Résumé (Abstract) qui l'accompagne.

3.1 Authors

Jean-Philippe Sylvestre[1], Suzie Poulin[1], Andrei V. Kabashin[1], Edward Sacher[1], Michel Meunier[1] and John H. T. Luong[2]

1. Laser Processing Laboratory, Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Case Postale 6079, succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

2. Biotechnology Research Institute, National Research Council Canada, Montréal, Québec, Canada, H4P 2R2

3.2 Abstract

The femtosecond laser ablation of a gold target in aqueous solutions has been used to produce colloidal Au nanoparticles with controlled surface chemistry. A detailed chemical analysis showed that the nanoparticles formed were partially oxidized by the oxygen present in solution. The hydroxylation of these Au-O compounds, followed by the loss of a proton to give surface Au-O^-, resulted in the negative charging of the nanoparticles. The partial oxidation of the gold nanoparticle surface enhances their chemical reactivity and, consequently, has a strong impact on their growth. In particular, the oxidized surface reacted efficiently with Cl^- and OH^- to augment its net surface charge. This limited the coalescence of the particles, due to electrostatic repulsion, and, thus, led to a significant reduction of their size. Taking advantage of the repulsion effect, efficient size control was achieved using different salts (KCl, NaCl, NaOH). In addition, the partially oxidized gold surface was suitable for surface modification through both covalent and electrostatic interactions during particle formation. Using solutions of N-propylamine, we showed an efficient control of nanoparticle size by the involvement of these interactions. The results obtained help to develop methodologies for the control of laser ablation-based nanoparticle growth and the functionalization of nanoparticles surfaces by specific interactions, important for biosensing tasks.

3.3 Article

3.3.1 Introduction

The laser ablation of a solid target immersed in a liquid milieu has become an increasingly important "top down" method for fabricating nanostructured materials [31-45, 52-63, 71-81, 84 et Chapitre 4]. This physical approach was originally used to produce noble metal nanoparticles with "bare" surfaces, which cannot be achieved with wet chemical methods [31-37]. Indeed, wet chemical procedures such as, e.g., the reduction of a precursor salt with a reducing agent, often lead to surface contamination, mainly by residual anions and reducing agent [22, 33-37]. On the other hand, laser ablation in liquids is expected to result in various chemical reactions between the ablated species and molecules in the liquid, because the ejected species are highly excited, both electronically and translationally [50]. While chemical reactions and crystalline phase transformations are observed for chemically reactive materials (Al, Cu, Ni, Si, Ti, graphite, etc.) [33, 38-45, 54-56, 76,78], the ablation of noble metals, such as gold and silver, in solvents, such as water, ethanol and n-hexane [80], results mainly in metallic particles. In chloroform as the liquid environment, gold and silver react with the chlorine [80]. To our knowledge, the surface chemistry of gold nanoparticles fabricated by laser ablation in aqueous media has not previously been thoroughly investigated.

An understanding of the surface chemistry of the gold particles is of importance, since most of their intended applications require further functionalization of their surfaces [21]. For example, small gold nanoparticles (< 30 nm), exhibiting a surface plasmon resonance peak at 520 nm, may be exploited for various biosensing applications. Such applications require the attachment of a ligand to the particle surface to provide the selective and specific binding of a target analyte. The size control of the noble metal nanoparticles fabricated by laser ablation could be achieved by adding specific molecules to the aqueous fabrication environment, which physically or chemically interact with the surfaces of the forming particles, to limit their growth. Ionic surfactants

[53, 60-63], cyclodextrins [84 et Chapitre 4] and sodium chloride [35-37, 79] were successfully used to limit the noble metal particle size. In some cases, the exact mechanism limiting the growth of the particles remains unclear.

In this paper, we investigate the surface composition of the gold particles produced by laser ablation in deionized water. We also explore the effect of various compounds, such as salts and amines in order to elucidate the role of surface modification on the size control of the particles obtained. This is a first step toward the application of such surface-functionalized nanoparticles.

3.3.2 Experimental Section

Laser ablation was carried out with a Ti/sapphire laser (Hurricane, Spectra Physics Lasers), which provided 120 fs full width at half maximum (FWHM) pulses (wavelength 800 nm, maximum energy 1 mJ/pulse, repetition rate 1 kHz, beam diameter 7 mm). The beam was expanded to 21 mm diameter before being focused by an objective, with a focal length of 7.5 cm, onto a gold rod with a diameter of 6 mm (99.99%, Alfa Aesar). The gold target was placed on the bottom of a 3 mL glass vessel filled with an aqueous solution. The surface of the gold rod was polished before each experiment. The depth of the deionized water layer above the target was 12 mm. The vessel was placed on a horizontal platform that revolved at a constant speed of 0.5 mm/s. Typically, the focal plane was adjusted 1.5 mm beyond the target surface to decrease the radiation intensity on its surface and enlarge the radiation spot. This weakened the plasma intensity and thus minimized the impact of plasma-related ablation effects that were found to broaden the size distribution of the ablated nanoparticles [85]. The laser energy was fixed at 0.2 mJ/pulse during all experiments unless otherwise specified.

All aqueous solutions used as ablation environments were prepared from deionized water (18 MΩ cm). NaCl (99+%), KCl (99+%), $NaNO_3$ (99+%), HCl (0.1 N solution in water), NaOH (0.1 N solution in water) and n-propylamine (99+%) were purchased from

Sigma-Aldrich and used as received. Dialysis of the Au colloids was used to eliminate unbonded materials, and was carried out on a 6000-8000 MW dialysis membrane immersed in a 4-L container filled with deionized water. The time of dialysis was at least 24 h, and water was changed every 6 h.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) took place in a VG ESCALAB 3 Mark II, using a non-monochromated Mg K_α X-ray source at 1253.6 eV, and a base pressure below 10^{-10} torr. For sample preparation, drops of the colloidal solution were placed on freshly cleaved highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates, and dried overnight in a pumped desiccator. High-resolution spectra were obtained at a perpendicular take-off angle, using a pass energy of 20 eV and 0.05 eV steps. Spectral peaks were separated using the VG Avantage program, and a Shirley background was subtracted. The energy was calibrated by setting the major C1s HOPG peak to 284.5 eV. FTIR spectra, with a resolution of 4 cm^{-1}, were obtained with an Excalibur Series spectrometer, FTS3000 (Bio-Rad Laboratories). Drops of the solution to be analyzed were placed on a ZnSe (Irtran-4) substrate and dried overnight, in a pumped desiccator, prior to measurement. Time of Flight Static Secondary Ion Mass Spectroscopy (TOF-S-SIMS) took place in an ION-TOF TOF-SIMS IV. An isotopic $^{69}Ga^+$ source was used in the high current bunch mode to obtain a mass resolution >8000 on ^{29}Si .The beam voltage was 25 kV, with a target current of 1.5 pA and 27.5 ns pulses. Several drops of nanoparticles prepared in deionized water were placed on a Si substrate and dried overnight in a pumped desiccator.

Zeta potential measurements were performed with the Zetasizer ZS (Malvern). Typically, 100 μL of the gold solution were added to 900 μL of the same solution used for the fabrication of the particles, and the resulting diluted gold sol was injected into the electrophoretic cell. Absorption spectra of the colloidal solutions were obtained immediately after production, in the spectral region 350-800 nm, with a Lambda 19 UV-VIS spectrometer (Perkin Elmer). A transmission electron microscope (TEM Philips

CM30), with 0.23 nm point-to-point resolution, was used to obtain micrographs of the gold nanoparticles. Samples were prepared by placing a drop of solution on a carbon-coated, Formvar-covered copper grid, and dried at room temperature.

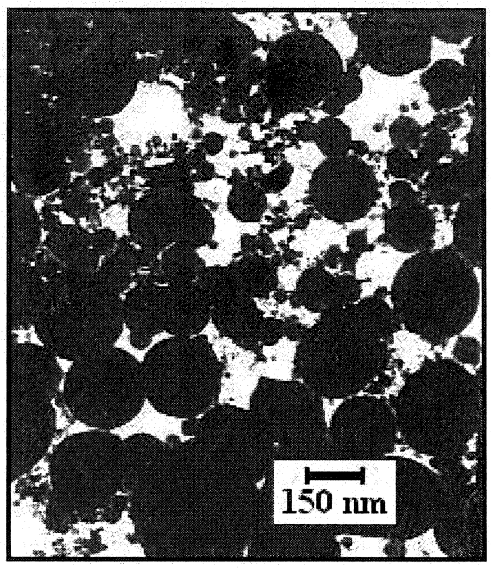


Figure 3.1 TEM micrograph image of gold particles prepared by the femtosecond laser ablation of gold in deionized water.

3.3.3 Results

a. Ablation in deionized water

To develop possible strategies for the size and surface chemistry control of gold nanoparticles prepared by laser ablation in aqueous media, we first examined, the properties of gold colloids prepared in deionized water. As shown in Figure 3.1, the size of nanoparticles produced was strongly dispersed. Although most nanoparticles were relatively small (15-40 nm), some were significantly larger with diameters to 200-250 nm. As we showed in our previous study [85], size distributions with such a strong dispersion can be fit by a superposition of two Gaussian functions (narrow and broad distributions). The appearance of these distributions was attributed to the contributions

of the radiation- and plasma-related mechanisms to the ablation. Details on the analysis of nanoparticle size distributions in deionized water, and mechanisms of material ablation, can be found elsewhere [85]. Under our conditions, the maximum of the first radiation-related distribution was around 20 nm, whereas the maximum of the broad, plasma-related, one was around 70 nm. Note that the relative contribution of plasma-related mechanism can be weakened or undetected by a decrease of laser energy during the experiment [85], leading to a reduction of the mean size of nanoparticles produced in deionized water. The energy decrease is accompanied by a decrease in the efficiency of nanoparticle production. In this study, the energy we used of 0.2 mJ/pulse, was a compromise between the relatively small nanoparticle size and the relatively high production efficiency.

In spite of a relatively strong dispersion of the nanoparticles produced, they exhibited a peak in the absorption spectrum, associated with the excitation of surface plasmons (Fig. 3.2). Basically, 3-30 nm nanoparticles are known to show the plasmon-related peak around 520 nm. Under our experimental conditions, this peak was around 550 nm and slightly broadened, consistent with a larger size and higher nanoparticle dispersion.

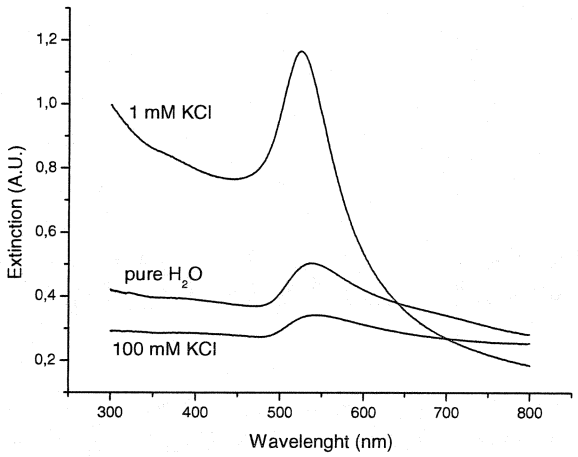


Figure 3.2 Absorption spectra of gold colloids produced by laser ablation in different aqueous solutions.

XPS studies illustrated that the particles produced were partially oxidized. A high resolution spectrum of the Au4f core level, shown in Figure 3.3, can be characterized by three pairs of peaks due to $Au4f_{7/2}$ and $Au4f_{5/2}$ spin-orbit coupling. While the positions of the first and most important pair (BEs of 84 and 87.3 eV) are related to elemental gold (Au^0), those of the other pairs are related to the only two stable gold oxide states, Au^+ (BEs of 85.6 and 89.1 eV) and Au^{3+} (BEs of 87.3 and 90.4 eV). Based on relative peak areas, their respective atomic percentages were estimated as 88.7% for Au^0, 6.6% for Au^+ and 4.7% for Au^{3+}.

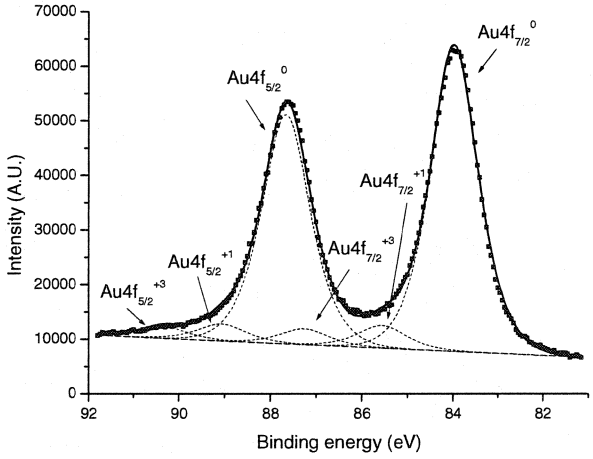


Figure 3.3 High resolution Au4f XPS spectrum of Au nanoparticles produced by laser ablation in deionized water.

FTIR spectra of gold nanoparticles exhibited a broad peak in the region 3000-3600 cm^{-1}, which is attributed to OH stretching (Figure 3.4). The other three peaks, centered at 1000, 1334 and 1595 cm^{-1}, are assigned to the stretching modes of carbonato (CO_3) complexes coordinated to a metal [93]. The presence of these chemical groups on the gold particle surface indicates the presence of Au-O compounds.

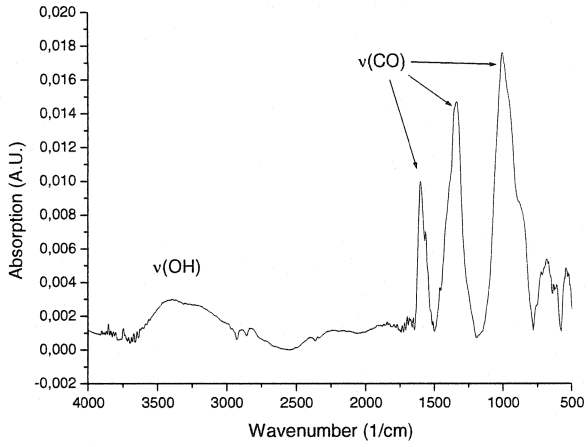


Figure 3.4 FTIR spectra of gold nanoparticles produced in deionized water.

Negative TOF-S-SIMS spectra of the Au nanoparticles (Figure 3.5) revealed the presence of Au^- (197.96 amu), AuO^- (212.95 amu), $AuOH^-$ (213.96 amu), CO_3Au^- (256.93 amu) and CHO_3Au^- (257.94 amu). This is a confirmation of the XPS and FTIR results, and gives direct evidence that gold nanoparticles are partially oxidized, with OH and CO_3 groups present on the gold surface. The information obtained on the partial gold oxidation modifies our view of potential nanoparticle reactivity and reveals novel possibilities for chemical manipulation with the gold nanoparticles surface.

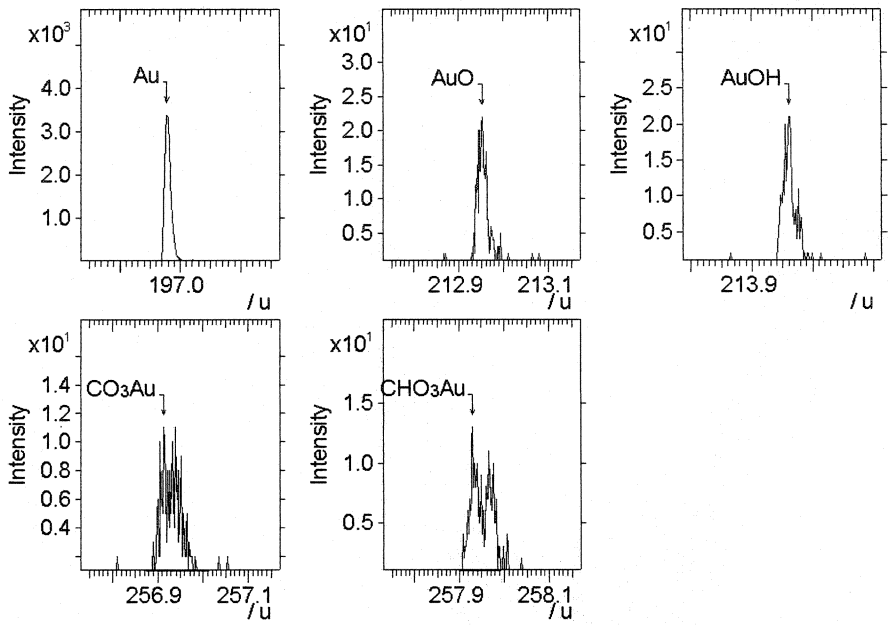


Figure 3.5 Negative TOF-S-SIMS spectra for mass regions corresponding to Au^-, AuO^-, $AuOH^-$, CO_3Au^- and CHO_3Au^-. Particles were prepared in deionized water.

b. Ablation in ionic solutions

Having clarified the surface chemistry of the Au nanoparticles produced in deionized water, we carried out studies on gold surface modifications, through the introduction on potentially reactive chemical groups into the water environment. Laser ablation was carried in KCl, NaCl, HCl, NaOH and $NaNO_3$. First, we studied the colors of solutions after fabrication, and their corresponding absorption spectra. It is known that the color of the colloidal solution (and its absorption spectrum) is a good indicator of the particle size and solution stability against aggregation, as a consequence of the size-dependent properties of surface plasmons [60-63]. In addition, we measured the size of the nanoparticles by TEM.

The presence of KCl, NaCl and NaOH had a similar effect on the colors of the colloids obtained. At relatively low concentrations of these chemicals (below $\leq$ 10 mM), the sols

were pink or bright red. The absorption spectra for all three solutions were characterized by the presence of a sharp plasmon-related peak at 520 nm. An example of the absorption spectrum for 1 mM KCl is given in Fig. 3.2. The plasmon-related peak was much narrower and stronger compared to particles prepared in deionized water, suggesting the production of much smaller particles. This was confirmed by TEM analysis. Fig. 3.6 shows typical TEM micrographs of nanoparticles, produced in both NaOH (pH 9.4) and 10 mM NaCl. The nanoparticles are relatively small and only slightly dispersed. Furthermore, in contrast to the femtosecond ablation in deionized water [85], the size distribution of nanoparticles produced in KCl, NaCl and NaOH can be fit by a single Gaussian distribution, indicating that the simple addition of a salt controlled the growth of nanoparticles ablated both by radiation- and plasma-related mechanisms. In other words, the population of the larger particles present in deionized water, for identical ablation conditions, is quenched by the presence of a salt. Note that this is no longer the case when a very high laser fluence is used. The mean size and dispersion of nanoparticles, estimated from TEM images, were 5.5 nm and 4 nm FWHM, respectively, for 10 mM NaCl, 7 nm and 5 nm FWHM for 10 mM KCl, and 8 nm and 5 nm FWHM for NaOH (pH 9.4).

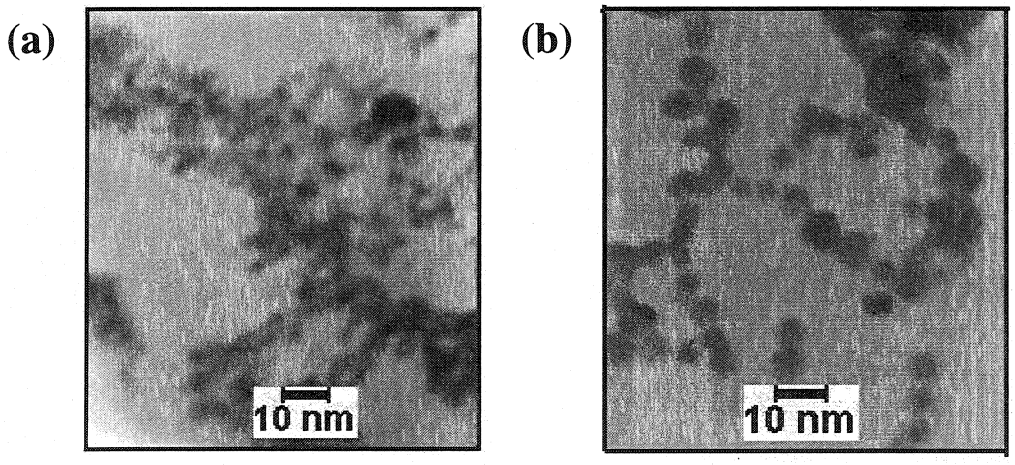


Figure 3.6 TEM micrograph images of gold particles prepared by the femtosecond laser ablation of gold in (a) 10 mM NaCl and (b) NaOH (pH 9.4).

However, at higher concentrations of KCl, NaCl and NaOH (> 10 mM), we observed quite different colloidal solution properties. In these cases, the solutions were blue with a gray tint, a color usually associated with the agglomeration of nanoparticles. Further, the Au particles began to precipitate within a few hours. As shown in Fig. 3.2, the absorption spectrum of nanoparticles produced at 100 mM KCl was characterized by much weaker plasmon-related peak, shifted to 540-550 nm, suggesting both relatively large nanoparticle sizes and size dispersions. This was confirmed by TEM analysis, indicating the absence of any reduction effect compared to pure deionized water.

A similar decrease or absence of the reduction effect was observed in experiments with HCl (pH < 5.8) and $NaNO_3$. In these cases, the sols were blue with a gray tint, and the particles completely precipitated within hours, independent of the salt concentration, while the absorption spectra were similar to those obtained in 100 mM KCl (Fig. 3.2).

These results for the different salts indicate that OH^- and Cl^- interact with the Au surface during particle formation. The effect of Cl^- is, however, negligible in acid solutions, as indicated by results obtained for HCl. In order to decipher the effect of the OH^- concentration, we measured the zeta potential of gold particles produced in 10 mM NaCl at different pHs (adjusted with HCl or NaOH) The particles produced were negatively charged for all samples in the pH range explored. As shown in Figure 3.7, the absolute value of the zeta potential below pH 5.8 decreased as the pH decreased whereas, above pH 5.8, the absolute value of the zeta potential became almost constant. The experiments below pH 5.8 were accompanied by a much faster agglomeration of the gold colloids. This process was especially pronounced at pH 3, where agglomeration occurred during particle fabrication. Faster agglomeration is consistent with the measured decrease of the surface charge, leading to a reduction of the electrostatic repulsion between negatively charged nanoparticles.

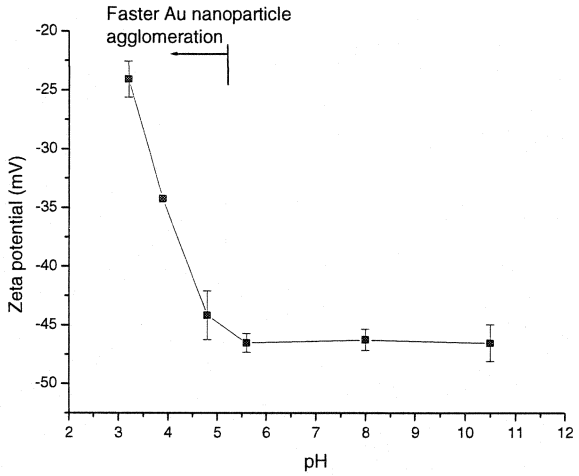


Figure 3.7 Zeta potential of gold nanoparticles produced in 10 mM aqueous NaCl solutions at different pHs.

The measurement of the zeta potential of the particles as a function of pH confirms the presence of hydroxyl groups on the Au particles surface. Indeed, hydroxyl groups (-OH) are in equilibrium with $-O^-$ and their relative abundance is dictated by the pH value of their environment relative to the pK value of the hydroxylated surface. When the pH is below the pK value, -OH is dominant, and when the pH is above, $-O^-$ is dominant. Under our experimental conditions, the oxidized portion of the gold surface should almost exclusively have Au-O^- groups at pH > 5.8 and increasing numbers of Au-OH groups at pH < 5.8.

c. N-propylamine

We also verified that n-propylamine interacts with the Au surface. Ablation (250 mJ/pulse) in 10 mM n-propylamine resulted in bright red gold sols after several minutes, indicating the formation of small gold particles. The sols were also stable for several months when stored in capped bottles, at room temperature. TEM measurements (not shown) confirmed that particles with a mean size of 5-8 nm and a dispersion of less than

4-7 nm were produced. In order to better understand the nature of the interaction, XPS studies were carried out. A high resolution Au4f spectrum was obtained (not shown) and was almost identical to the one obtained for gold in pure water (Figure 3.3). High resolution N1s spectra were also obtained for samples as-prepared (Figure 3.8, top) and after being dialyzed for 5 days to eliminate unbonded n-propylamine (Figure 3.8, bottom). The experimental spectra were separated into two peaks, one at about 402.3 eV, attributed to ammonium ion ($-NH_3^+$), and another at about 400.6 eV, attributed to amine ($-NH_2$). Notice that the ammonium ion is dominant in the undialyzed sample, while the amine dominates subsequent to dialysis. This is a strong indication that the unprotonated n-propylamine is chemisorbed to the gold particles surface while the ammonium ion interacts electrostatically with the negatively charged nanoparticles. These electrostatic interactions are sufficiently strong for the protonated n-propylamine to remain bound to the gold even under the high vacuum conditions of the XPS, but cannot withstand extensive dialysis.

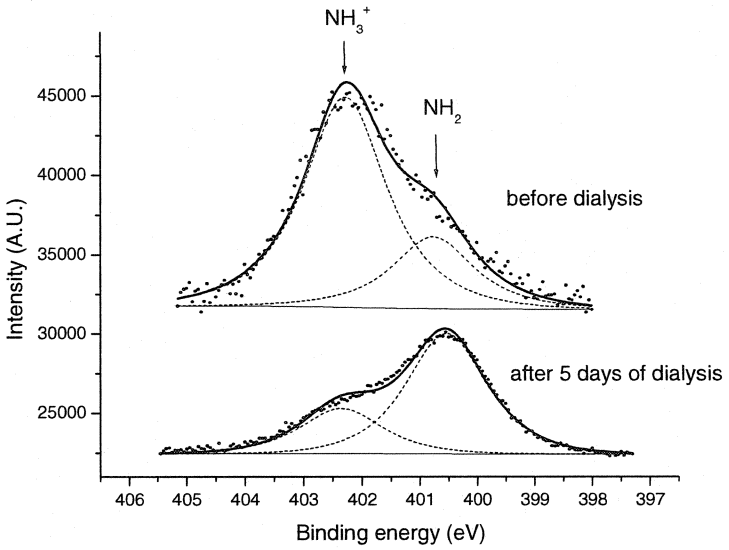


Figure 3.8 High resolution XPS spectra of the nitrogen (N1s) peak of gold nanoparticles produced by laser ablation in 10 mM aqueous solution of propylamine. The upper figure is an as-produced sample, while the lower one was dialyzed for 5 days prior to measurement.

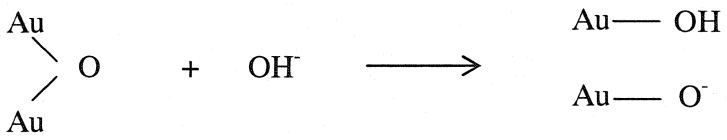
3.3.4 Discussion

Our studies revealed that nanoparticles, produced by laser ablation in deionized water, are not exclusively formed of metallic Au^0 as widely expected, but also contain Au^+ and Au^{3+}. These oxidation states of gold are mainly due to Au-O compounds, as such products were found on the gold nanoparticle surface by both FTIR and TOF-S-SIMS. These compounds probably result from chemical reactions between highly excited ejected Au atoms (or ions) or clusters and oxygen-containing species present in the laser-generated plasma or at the plasma/water interface. The presence of carbonato complexes on the gold nanoparticles (Au-OCO_2^- and Au-OCO_2H), also revealed by both FTIR and TOF-S-SIMS, is probably due to the presence of atmospheric CO_2. It is not yet clear, however, if the reaction of CO_2 with the gold surface occurs partly in solution

(CO_2 is slightly soluble in water, forming trace amounts of HCO_3^- and H^+) or when the dried sample, prepared for analysis, is exposed to air.

Based on zeta potential measurements, the pH-dependent ionization of the oxidized particles contributes to the negative charge carried by the gold nanoparticles. Such a model has already been used to explain the pH dependence of the negatively charged surfaces of gold films [94] and nanoparticles [22]. An increase in the hydroxyl concentration favors the conversion of the surface oxide to hydroxide, as shown in Scheme 3.1. This is supported by the fact that gold colloids prepared by dispersion through ultrasonic agitation of an evaporated gold thin film in water required preconditioning in NaOH (pH 9.5) to obtain negatively charged nanoparticles [22].

Scheme 3.1. Conversion of surface oxide to hydroxide.

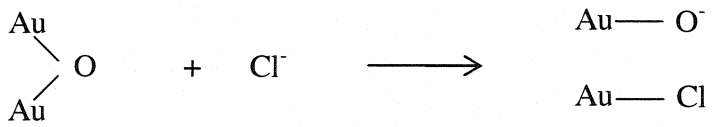


The absolute surface charge of the gold nanoparticles, which increases with pH, may have a determining role on the size control of the particles produced and may explain the reason why nanoparticles prepared in NaOH solutions were smaller than those produced in deionized water. The highly negatively charged nanoparticles produced in basic solution will tend to repel each other, thus limiting particle coalescence.

Compared to ablation in deionized water, the gold particles produced in NaCl and KCl were smaller for identical laser fluences. Similar results were obtained for the production of silver nanoparticles prepared by the nanosecond laser ablation of a silver target immersed in aqueous NaCl solutions [35-37,79]. This was attributed to the relatively high affinity of the chloride anions for the silver surface [36].

Unlike nitrate [22], chloride ion is known to display a relatively high affinity for gold. Therefore, NaCl and KCl exhibit size-reducing effects but $NaNO_3$ does not. However, the effect of chloride ions is still unclear since ablation in HCl (pH < 5.8) was not found to have a size-reducing effect. We reason that the size reduction effect of chloride is related to the surface charge of the nanoparticles. The chloride ion has a tendency to react with Au-O compounds, as shown in Scheme 3.2, transferring its negative charge to the particle. When the pH is above 5.8, the $Au\text{-}O^-$ formed remains intact and contributes to the overall negative charge. Below this pH, with HCl, most of the $Au\text{-}O^-$ sites become Au-OH, and the resulting surface has a smaller net charge, with no size-reducing effect on the nanoparticles.

Scheme 3.2. Surface dissociation of gold oxide compounds favored by the presence of chloride ions.



High concentrations of NaOH, NaCl and KCl, result in unstable colloids, and such behavior was also observed for silver nanoparticles prepared in NaCl [79]. This may seem surprising, as lower concentrations of the same salts resulted in stable sols. In fact, this may be explained in terms of the electrical double layer thickness. A charged surface placed in an electrolyte will attract counter-ions to form the electrical double layer; its thickness decreases as the concentration of the electrolyte increases [16]. When the electrical double layer thickness becomes too small, the surface charges on the gold nanoparticles are screened out, and the long-range electrostatic repulsions are no longer effective. This phenomenon is commonly called the salting-out effect [16].

Ablation in n-propylamine also results in smaller nanoparticles than those obtained in deionized water. Our XPS study revealed that both amine ($-NH_2$) and ammonium ion (-

NH_3^+) are present. Extensive dialysis of the colloids results in the elimination of most of the ammonium ion. We reason that the $-NH_2$ is covalently bound to the gold nanoparticles while the $-NH_3^+$ is electrostatically bound to the negatively charged gold surface, explaining the dialysis results. In general, amines do not react with bulk Au; however, nanosized Au sols do react with amine groups [95,96] to form a "weak covalent bond" [88]. Those sols are, however, prepared by the reduction of $HAuCl_4$, a fabrication method known to leave residual contaminants (chloride, reducing agent) on a negatively charged particle, thus raising the possibility that the amine group may have reacted with a surface contaminant [88] rather than with the Au, *per se*. With laser ablation, the surface termination of the nanopaticles by n-propylamine, through both chemical and electrostatic interactions, is the rationale behind the size reduction effect of n-propylamine. Most importantly, the surface modification of gold nanoparticles during laser ablation in amine-containing liquids can be envisaged for the functionalization of Au nanoparticles.

While all the colloids studied here were fabricated using femtosecond laser radiation, we believe that similar results are to be expected with nanosecond laser ablation in aqueous media. It should be noted that nanosecond lasers also ablate excited species that may potentially react with molecules present in the surrounding liquid. A femtosecond laser, with higher intensity and lower energy, forms smaller nanoparticles than does a nanosecond laser [84,85 et Chapitre 4]. Nevertheless, an exact mechanism of the formation of nanoparticles, provoked by femtosecond laser ablation, remains to be elucidated.

3.3.5 Conclusions

The nanoparticles obtained by laser ablation were partly oxidized, with Au-O compounds present at the nanoparticle surface. These compounds contribute to the negative surface charge of the nanoparticles. The addition of Cl^- or OH^- to the solution increases the absolute value of this negative charge and leads to the formation of smaller

nanoparticles. In the presence of n-propylamine, the amine reacts with the nanoparticle surface. This is accompanied by the reduction of the particle size and is a strong indication that the simultaneous functionalization of Au nanoparticles can be achieved during their fabrication by laser ablation.

3.3.6 Acknowledgments

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for funding, and Dr. D.-Q. Yang (École Polytechnique) for XPS measurements.

CHAPITRE 4 : STABILIZATION AND SIZE CONTROL OF GOLD NANOPARTICLES DURING LASER ABLATION IN AQUEOUS CYCLODEXTRINS

Dans ce chapitre, nous reproduisons un article intitulé « Stabilization and Size Control of Gold Nanoparticles during Laser Ablation in Aqueous Cyclodextrins », soumis le 8 mars 2004 et publié le 16 juin 2004 dans le *Journal of the American Chemical Society* (vol. 126, pp. 7176-7177, Copyright 2004 American Chemical Society). Dans cet article, nous proposons un mécanisme qui permet d'expliquer l'effet spectaculaire de la présence de cyclodextrines dans le milieu aqueux de fabrication sur la réduction de la taille et l'augmentation de la stabilité des colloïdes d'or. La nature des interactions entre ces molécules et les nanoparticules d'or a été déterminée à partir de l'analyse chimique de la surface des particules d'or, présentée au chapitre précédent et répétée ici en partie, à laquelle nous avons ajouté une étude de la taille des particules en fonction du pH de la solution de cyclodextrine. Il s'agit donc d'un exemple concret que la connaissance de la nature chimique exacte de la surface des particules d'or est d'une importance primordiale pour mieux comprendre leurs interactions possibles avec des molécules présentes en solution. Nous présentons, dans l'ordre, les auteurs impliqués dans la rédaction de l'article, le Résumé (Abstract), l'article de format « lettre » ainsi que les Informations Complémentaires (Supporting Materials) auxquelles nous faisons référence dans l'article.

4.1 Authors

Jean-Philippe Sylvestre[*], Andrei V. Kabashin[*], Edward Sacher[*], Michel Meunier[*] and John H. T. Luong[‡]

* Laser Processing Laboratory, Departement of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Case Postale 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

‡ Biotechnology Research Institute, National Research Council Canada, Montréal, Québec, Canada, H4P 2R2

4.2 Abstract

Femtosecond laser radiation has been used to ablate a gold target in aqueous β-cyclodextrin (CD) solutions to produce stable gold nanoparticle colloids with extremely small size (2 to 2.4 nm) and size dispersion (1 to 1.5 nm). On the basis of XPS and ζ-potential measurements, we propose a model involving chemical interactions between the gold and the CDs. The model includes both the hydrophobic interaction of the Au^0 with the interior cavity of the CD and the hydrogen bonding of O^- groups on the partially oxidized gold surface with -OH groups of the CDs.

4.3 Article

The laser-induced ablation of a solid target in liquid milieu has become an increasingly popular top-down approach for producing metallic colloids [31-33,53,61, 62,73,74,76,80,85]. However, the laser ablation of metals in deionized water generally results in rather large (20-300 nm) and highly disperse (50-300 nm) nanoparticles because of the post-ablation coalescence of nanoclusters [61,84]. Surfactants, which interact with the nanoparticles during the condensation and, thus, prevent them from further coalescence and agglomeration, have been used to effectively stabilize, and reduce the size of Au and Ag nanoparticles [53,61,62]. For example, sodium dodecyl sulfate (SDS) was used to produce Au nanoparticles as small as 5 nm [62]. Gold nanoparticles covered with SDS could be problematical for intended biosensing

applications, because this surfactant might interfere with the subsequent biomolecule immobilization step.

We recently reported a significant improvement in size reduction and stability of colloidal gold nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in α-cyclodextrin (CD), β-CD and γ-CD [84]. This approach offers two key advantages over nanosecond laser ablation: inherent high intensity and low energy to minimize the Joule heating effect. β-CD is most effective in the size control, resulting in monodispersed colloidal particles (2-2.5 nm). The colloidal solutions were extremely stable, as reflected by the surface plasmon peak (520 nm), unchanged after 24-month sample storage at room temperature. Such a striking effect of CDs was a pleasant surprise, considering the absence of any obvious chemical interactions between CDs and gold colloids. CDs are conical torus-like macrocycles built up from glucopyranose units. Their interior cavity, as well as the primary face, is hydrophobic, while the secondary face and exterior surface are hydrophilic [87,97]. Recently, unmodified CDs were also used to control the size and size distribution of gold nanoparticles prepared by the chemical reduction of $HAuCl_4$ [98]. Uniform particle size was obtained, but the particles were larger than 4-6 nm. In this work, we present new findings to elaborate the nature of CD-nanoparticle interaction.

The ablation of gold was carried out at a fixed fluence in 10 mM β-CD, at pH 3, 5, 6 and 9 (see Supporting Information for detailed information). Only a few seconds into the experiment, the solution prepared at pH>6 was deep red or pink. At pH<5 the solution appeared blue-gray, suggesting that much larger particles were produced. The particles prepared at pH>6 were conspicuously stable for several months while those obtained at pH 3 agglomerated within minutes, as indicated by the color degradation. At high pH values (pH 6 and 9), the mean particle size was about 2.5 nm and the size dispersion did not exceed 1.5 nm fwhm (Supporting Materials). In these cases, the mean size and dispersion were almost independent of the pH value (Figure 4.1). In contrast, particles

prepared at low pHs were much larger (20 nm at pH 3) with broader size dispersions (Supporting Information). Such results could not be explained by the originally proposed mechanism of hydrophobic interactions between gold and the hydrophobic cavity of CD molecules [84]. Notice that the change of pH should not strongly influence the hydrophobic interaction of gold nanoparticles and the hydrophobic cavity of CDs [90], which possess only –OH groups at pH values below 12.

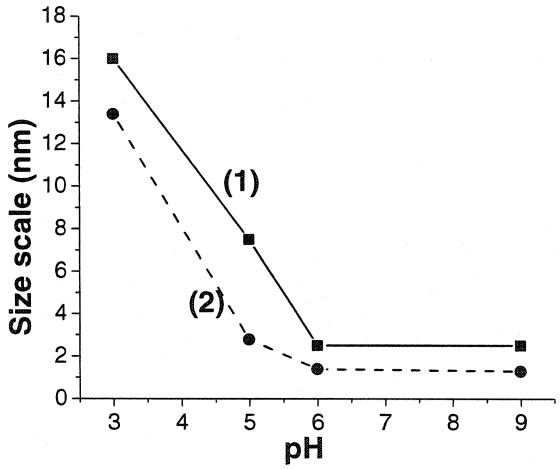


Figure 4.1 Mean size (1) and dispersion at fwhm (2) of gold nanoparticles produced in 10 mM β-CD at different pHs.

The surface composition of gold nanoparticles prepared in deionized water was examined by XPS (Supporting Materials). A high resolution spectrum of the gold 4f core level was obtained and can be characterized by three pairs of peaks, each due to spin-orbit coupling ($Au4f_{7/2}$ and $Au4f_{5/2}$). The analysis of the spectrum reveals partial oxidation of the gold surface. Indeed, while the first and most important pair (BE of 84 eV and 87.3 eV) is related to elemental gold (Au^0), the other pairs are related to the only two stable gold oxide states Au^+ (BE of 85.6 eV and 89.1 eV) and Au^{3+} (BE of 87.3 eV and 90.4 eV). Based on the relative peak areas of the three different gold compounds,

their respective atomic percentages were estimated to be 88.7% for Au^0, 6.6% for Au^+ and 4.7% for Au^{3+}. With the sensitivity limit of the instrument (1%), the XPS survey scan (0-1000 eV) only reveals the presence of carbon, oxygen and gold. The presence of carbon is attributed mainly to chemisorbed hydrocarbons (to lower the surface tension of the gold) and to chemisorbed bicarbonates (Au-OCOOH) whose presence was confirmed by FTIR and TOF-SIMS measurements (data not shown). Thus, compounds composed of gold and oxygen are suspected to be present on the surface leading to a partially hydroxylated surface (Au-OH, $pK_a = 3.2$) in the presence of water.

The surface charges of the gold nanoparticles were examined by ζ-potential measurements at various pHs in 10 mM NaCl. The measured ζ-potential should be slightly larger than the real surface potential, since it also depends on adsorbed ions of the opposite sign [16]. We observed that the particles produced were negatively charged for all samples. Below pH 5.8 the absolute value of the ζ-potential decreased as the pH decreased, whereas, above pH 5.8, the absolute value of the ζ-potential became almost constant (Figure 4.2). In addition, the experiments at pH below 5.8 were accompanied by a much faster agglomeration of the gold colloids. This process was especially pronounced at pH 3, where the agglomeration occurred during particle fabrication. Faster agglomeration is consistent with the measured decrease of surface charge, which leads to a reduction of the electrostatic repulsion between negatively charged nanoparticles. The ζ-potential data reveal the presence of a critical point (pH 5.8), very close to the point where the mean particle size drastically changes (Figure 4.1). Above this point, the mean particle size was much smaller, suggesting that the efficiency of the size reduction is maximal under the relatively high negative charge of the gold surface. Such a charging effect can be explained by the presence of a chemical group able to exchange protons (H^+) with its surrounding environment. In the present case, an equilibrium between –OH and $–O^-$ on the gold surface as the pH is varied is suspected [87].

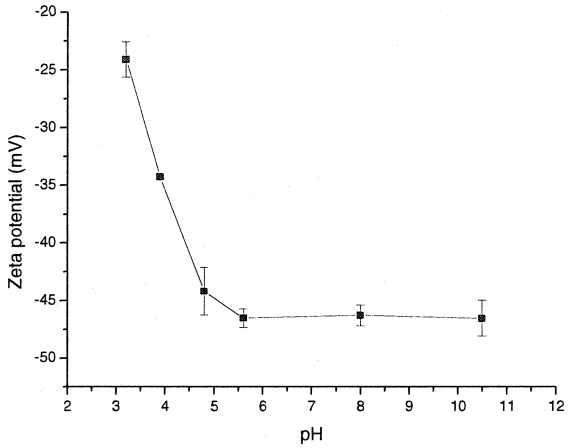


Figure 4.2 ζ-potential measurement as a function of the solution pH

The negative charge of the gold surface may be explained by the fact that the Au-OH present on the gold surface can lose protons as the pH increases, to form Au-O^- groups on the nanoparticle surface. Hydroxyl groups (-OH) are in equilibrium with -O^-, and their relative abundance is dictated by the pH value of their environment relative to the pK value of the hydroxylated surface. When the pH is below the pK value, -OH groups are dominant, and when the pH is above, –O^- groups are dominant. Under our experimental conditions, the critical point should be around pH 5 and the oxidized portion of the gold surface should mainly have Au-O^- groups at pH > 5 and increasing numbers of Au-OH groups at pH < 5. A similar model has already been used to explain the ζ-potential measurements of gold thin films [87] and gold nanoparticles produced by ultrasonic agitation, in aqueous media, of a vacuum-evaporated gold thin film [22]. The presence of –OH or –O^- on the gold particles makes hydrogen bonding with CDs possible. CDs possess only –OH groups on both conical faces (at pH values less than 12). It means that effective hydrogen bonding between gold and CDs is possible only when –O^- groups are present on the gold surface (in contrast, the bonding is not effective when –OH groups are dominant on the gold surface because of the much weaker

interaction between two –OH groups). This mechanism can explain the pH dependence of the nanoparticle size. Indeed, the formation of O^- takes place only at relatively high pH>5, which corresponds to the reduction of gold nanoparticle size in our experiments. In addition to stronger hydrogen bonding at pH>5, the high absolute value of the surface charge of the particles fabricated in such experimental conditions could also be implicated in the production of smaller particles. Highly negatively charged nanoparticles can repel each other more effectively, thus allowing the CD molecules to cover them before contact occurs. These kinetics considerations are expected to limit the coalescence of the forming clusters, leading to smaller particles. The presence of hydrogen bonding was also confirmed by the comparison of the FTIR spectra of pure β-CD and that of gold nanoparticles fabricated in 10 mM β-CD (pH 6) (Supporting Information). The -OH stretching mode absorption band shifts 27 cm^{-1} lower for gold particles in the presence of β-CD. Such a shift is generally attributed to the increase in the strength of intermolecular hydrogen bonding [99].

Thus, a model considering the partially hydroxylated nature of the gold surface and possible hydrogen bonding with CDs unambiguously explains pH dependencies for the nanoparticle size and size dispersion. However, this model cannot explain why β-CD is much more efficient in nanoparticle size reduction and in solution stabilization than either γ-CD or α-CD. As discussed earlier, the gold surface is only partially oxidized or hydroxylated. The rest of the gold surface should be metallic, i.e. essentially hydrophobic. CDs are also known to be hydrophobic in the cavity interior and on the primary face. In fact, the hydrophobicity is related to the solubility of substances in aqueous solutions. Considering the solubility of different types of CDs with 0.016 mol/L, 0.149 mol/L and 0.179 mol/L for β-CD, α-CD and γ-CD, respectively, we may conclude that β-CD has a much higher hydrophobicity than either α-CD or γ-CD. As a result, β-CD is capable of forming much stronger hydrophobic complexes with metallic gold to minimize the total energy of the system, in agreement with our experimental results [84]. The results for the other types of CDs are probably explained by the

interplay of the two proposed mechanisms with a much greater ability for hydrophobic interactions for β-CD (β-CD > γ-CD > α-CD) and a greater ability for hydrogen bonding reactions for CDs with a larger number of –OH groups on their primary surfaces (8, 7 and 6 groups for γ-CD, β-CD and α-CD, respectively). The CD molecules cover gold nanoclusters just after ablation and act as "bumpers", limiting contact between particles, preventing their coalescence (when the particles are still "hot") and aggregation (when the particles are "cold").

Acknowledgements: We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for funding.

4.4 Supporting Materials

Laser ablation was carried out with a Ti/sapphire laser (Hurricane, Spectra Physics Lasers, Mountain View, CA), which provided <120 fs full width at half maximum (FWHM) pulses (wavelength 800 nm, maximum energy 1 mJ/pulse, repetition rate of 1 kHz). The radiation was focused by an objective, with a focal length of 7.5 cm, onto a gold target that was placed on the bottom of a 3-mL glass vessel filled with the desired aqueous solution. The laser fluence on the target surface was about 600 J/cm^2. The height of the liquid layer above a 6 mm diameter gold rod (99.99%, Alfa Aesar), was 12 mm. The vessel was placed on a horizontal platform, which executed circular motions at a constant speed of 0.5 mm/s.

All solutions were prepared from high-purity deionized water (18 MΩ cm). NaCl (99+%, Sigma-Aldrich) solutions had pH values corrected with HCl (0.1 N in water, Sigma-Aldrich) or NaOH (0.1 N in water, Sigma-Aldrich). β-CD (Sigma-Aldrich) solutions were prepared as stock solutions in appropriate buffers immediately prior to their use.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) took place in a VG ESCALAB 3 Mark II, using a non-monochromated Mg K_α X-ray source at 1253.6 eV, at a base pressure below 10^{-10} torr. For sample preparation, drops of the colloidal solution were put on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate and dried overnight in a dessicator. High-resolution spectra were obtained at a perpendicular take-off angle, using a pass energy of 20 eV and 0.05 eV steps. Spectral peaks were separated using the VG Avantage program, and Shirley background removal was employed. All peaks were calibrated by setting the C1s HOPG peak to 284.5 eV. Zeta potential measurements were performed with the Zetasizer ZS (Malvern). Typically, 100 μl of the gold sol was added to 900 μl of the same solution that was used for the fabrication of the particles, and the resulting diluted gold sol was injected into the analysis electrophoretic cell. A transmission electron microscope (TEM Philips CM30), with 0.23 nm point-to-point resolution, was used to obtain the electron images of the nanoparticles in the solution. A drop of sample solution was placed on a carbon-coated, Formvar-covered copper grid, and dried at room temperature. The grid was washed with deionized water to remove unbound CD. Typically, the diameters of 500-1000 particles observed on a given micrograph were measured and the particle size (diameter) distribution was calculated. FTIR spectra, with a resolution of 4 cm^{-1}, were obtained with an Excalibur Series spectrometer (Bio-Rad Laboratories). The gold nanoparticle solution was dialyzed for 7 days in deionized water to eliminate non-bonded CDs present in the solution. Drops of the solution were put on a ZnSe substrate and dried overnight in a dessicator prior to measurement.

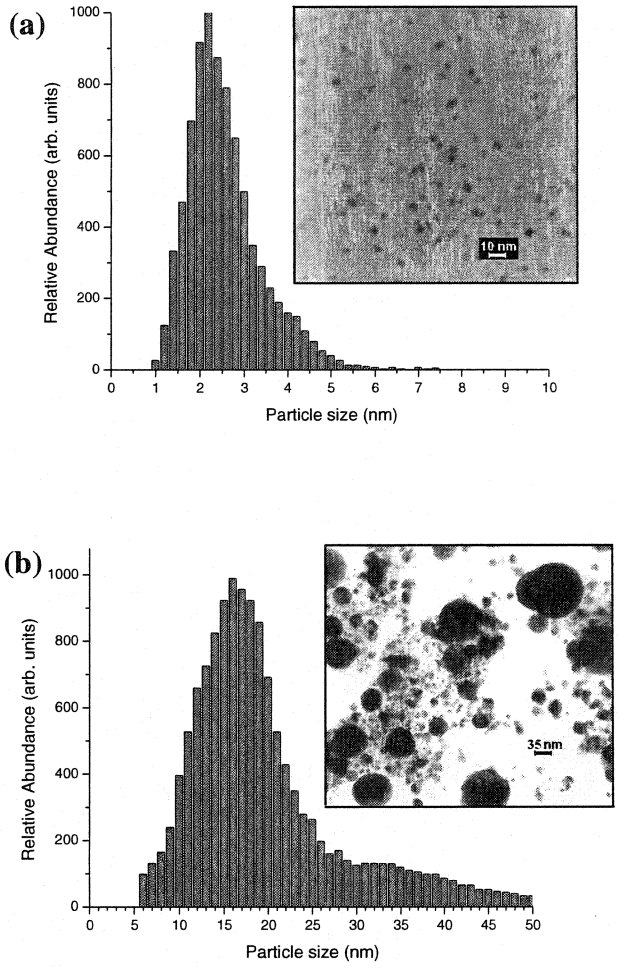


Figure 4.3 Typical TEM micrograph images and corresponding size distributions of gold particles prepared by femtosecond laser ablation in 0.1 mM β-CD at pH 9 (a) and pH 3 (b).

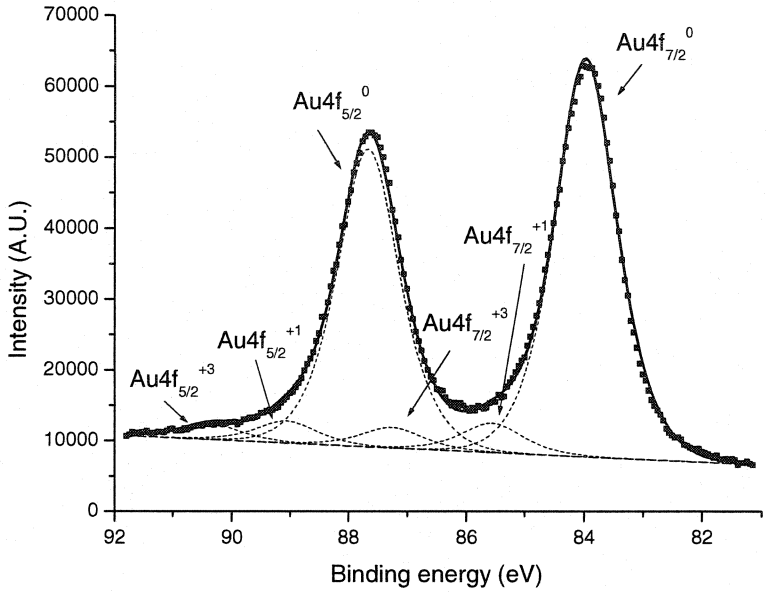


Figure 4.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of gold nanoparticles produced by laser ablation in deionized water. Dots correspond to experimental data points and the thick continuous line corresponds to the best fitting curve; it may be deconvoluted into 6 peaks (short dashed curves), identified in the figure.

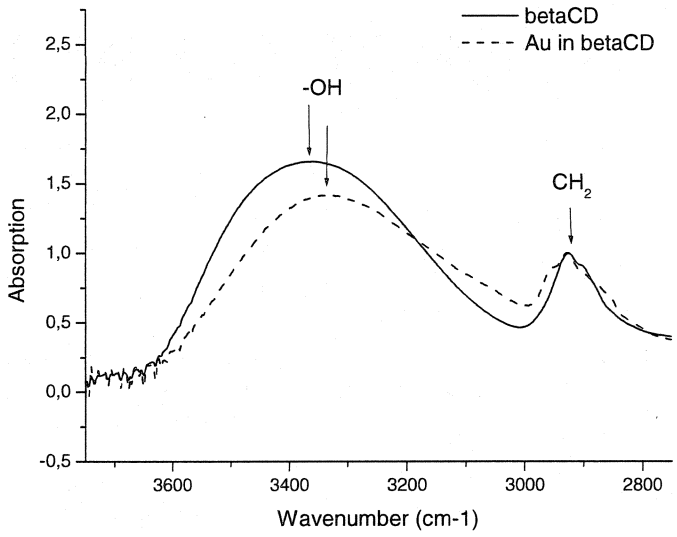


Figure 4.5 FTIR spectra of pure β-CD and gold nanoparticles fabricated in a 10 mM β-CD solution, after 7 days of dialysis

CHAPITRE 5 : DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans ce chapitre, nous revenons brièvement sur les idées principales des trois articles présentés aux chapitres 2, 3 et 4 de manière à mieux les intégrer, insister sur certains aspects et donner quelques informations complémentaires.

Au chapitre 2, nous avons effectué une étude essentiellement physique de la fabrication de nanoparticules d'or par ablation laser femtoseconde dans de l'eau déionisée. Nous avons vu que la position du plan focal par rapport à la surface de la cible d'or, ou en d'autres mots la fluence laser (J/cm^2) incidente, avait un effet important sur la distribution en taille des particules produites. La présence de deux mécanismes menant à la formation de deux populations de nanoparticules aux tailles bien différentes a été soulignée. La première population, composée de petites particules (diamètre < 20 nm), proviendrait d'une ablation directe femtoseconde de la cible. En effet, cette distribution est toujours présente indépendamment des conditions de focalisation et représente la population dominante lorsque la fluence incidente du laser est faible (i.e. lorsque le son généré est peu intense). La seconde population résulterait plutôt de la présence d'un plasma intense lorsque la fluence à la surface de la cible est très élevée (i.e. lorsque le son généré est intense). L'origine de ce plasma intense n'est pas encore bien comprise, mais nous pouvons émettre deux possibilités : (1) une décharge optique de l'eau juste au-dessus de la surface de la cible (i.e. les molécules d'eau tout juste au dessus de la cible absorbent une fraction de l'énergie du laser, ce qui conduit à la formation d'un plasma), ou (2) l'absorption d'une très grande quantité d'énergie par la cible qui mène à un plasma intense. Ce plasma intense immergé dans de l'eau entraîne une vaporisation des molécules d'eau situées à proximité. Il en résulte une bulle de cavitation qui prend de l'expansion jusqu'à ce que sa pression interne soit inférieure à la pression ambiante. La bulle s'effondre alors sur la cible, transférant ainsi une quantité importante d'énergie mécanique sur le substrat et entraînant, du même coup, l'émission d'un son audible. Ce

transfert d'énergie mécanique vers la cible est d'ailleurs considéré comme un mécanisme d'ablation possible qui conduirait à la formation de grosses particules. L'autre possibilité envisagée pour expliquer la population de grosses particules est la vaporisation de la surface de la cible par le plasma intense.

Il ressort également de cet article un aspect technologique d'importance pour la fabrication de nanoparticules. Nous montrons effectivement qu'il est possible de contrôler, en étudiant le son généré pendant l'ablation, la taille des particules obtenues. Lorsque les conditions de focalisation du laser sont telles que l'intensité sonore est faible, la taille moyenne ainsi que le nombre des grosses particules diminuent. Pour réduire la formation de grosses particules, il suffit donc de déterminer la condition de focalisation qui génère le plus de bruit, à l'aide d'un microphone relié à un ordinateur, puis de rapprocher d'au moins 1 mm la position de l'objectif relativement à la surface de la cible de manière à ce que le plan focal soit bien à l'intérieur de la cible (la tache laser à la surface est plus grande, donc la fluence plus faible).

Aux chapitres 3 et 4, nous nous sommes plutôt attardés sur l'effet de l'environnement chimique sur la chimie de surface et la taille des particules produites. C'est ainsi que nous avons constaté que les nanoparticules d'or produites en milieu aqueux étaient partiellement oxydées avec de l'oxygène et qu'il était possible d'introduire dans l'environnement de fabrication des composés chimiques capables d'interagir chimiquement (OH^-, Cl^- et groupement amine) ou physiquement (groupement ammonium et cyclodextrines) avec cette surface. La modification de la surface, pendant la formation des particules, est accompagnée par une diminution de la taille moyenne des particules obtenues. Nous observons en fait que nous pouvons, dans certaines conditions de focalisation où le son généré n'est que très faible (plasma peu intense), éliminer la présence des particules plus grosses, qui sont présentes dans l'eau déionisée dans des conditions d'ablation identiques. Notons que pour les conditions où le son est

maximal, nous réduisons sensiblement la taille moyenne des particules produites, mais il demeure tout de même de grosses particules.

Une étude de la chimie de surface des particules d'or en milieu aqueux, présentée au Chapitre 3, nous a permis de découvrir qu'elles étaient partiellement oxydées avec de l'oxygène. Cet oxyde d'or présent à la surface des particules a d'ailleurs été identifié comme la source de la charge négative portée par les particules. En effet, en présence d'eau, l'oxyde s'hydroxyle, et lorsque le pH de la solution est supérieur à environ 5.8, tous les groupements -OH deviennent $-O^-$, d'où la charge négative. Dans des solutions plus acides, la quantité de $-O^-$ diminue et la charge négative s'en voit également réduite. Dans le cas des ions OH^- et Cl^-, nous croyons qu'ils réagissent avec l'oxyde de surface et lui transfèrent leur charge négative. La charge négative portée par les nanoparticules a un effet important sur la taille des particules résultantes. En effet, la répulsion électrostatique qui existe entre deux particules portant des charges de mêmes signes, limite de façon significative leur probabilité de coalescer et conduit à des particules plus petites.

Nous voulons aussi revenir rapidement sur le cas du groupement amine présenté au Chapitre 3, afin d'apporter quelques précisions. Nous montrons que l'interaction du groupement amine avec la surface des particules d'or peut être de nature électrostatique (ions ammonium) ou covalente (groupement amine). Les résultats présentés concernent uniquement le n-propylamine parce que la simplicité de cette molécule permet de tirer des conclusions plus facilement. Notons que des expérimentations effectuées avec d'autres molécules possédant un groupement amine comme la glycine et le 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane (un organosilane possédant un groupement amine terminal), nous ont permis de tirer des conclusions identiques. Les résultats ne sont cependant pas inclus dans ce Mémoire. Éventuellement, nous pourrons possiblement utiliser ces résultats, en combinaison avec des résultats de futures expériences, pour mieux comprendre la nature du lien covalent entre l'amine et la surface des

nanoparticules. Notamment, il serait intéressant de savoir si l'amine réagit avec l'or seulement dans le plasma (ou à l'interface plasma-liquide) ou si la réaction est possible en solution, une fois que les particules sont formées. Mais comme nous le mentionnons dans l'article, le point le plus important pour le moment, en ce qui nous concerne, est qu'il est possible d'utiliser un groupement amine pour contrôler la taille et la chimie de surface des particules d'or, ce qui ouvre de grandes possibilités pour les applications en biodétection.

Au Chapitre 4, nous étudions la nature de l'interaction entre les cyclodextrines et les nanoparticules d'or. Pour ce faire, nous utilisons notre connaissances de la chimie de surface des particules acquise au Chapitre 3, à laquelle nous ajoutons une étude de la taille des particules d'or obtenues dans des solutions de cyclodextrines à différents pH. Nous avons trouvé que le contrôle de la taille des particules produites dans des solutions acides de β-CD est beaucoup plus difficile que lorsque la solution est neutre ou basique. Nous expliquons cela par une modification de la chimie de surface des régions oxydées des nanoparticules, qui passent de Au-OH en solution acide à Au-O^- en solution neutre ou basique. Cette modification de la surface entraîne une augmentation de la charge négative des particules et à une répulsion électrostatique plus efficace, ce qui a pour conséquence de limiter la coalescence des particules en formation (comme mentionné précédemment). De plus, les molécules de cyclodextrine contiennent des groupements alcools qui peuvent établir des pont hydrogènes avec les groupements -OH ou -O^- présents à la surface des particules. La magnitude de l'interaction dipolaire du pont hydrogène est par contre plus importante pour des groupements -O^- que -OH, ce qui contribue à augmenter l'effet de réduction de la taille des cyclodextrines à pH neutre ou basique. Ce modèle d'interaction entre les cyclodextrines et la surface des particules d'or basé sur des ponts hydrogènes ne permet cependant pas d'expliquer pourquoi la β-CD est beaucoup plus efficace pour réduire la taille des particules d'or que la γ-CD ou la α-CD. Pourtant, la γ-CD contient plus de groupements alcools que la β-CD (24 plutôt que 21), ce qui devrait en faire un candidat plus intéressant d'après ce modèle. Nous

proposons que des interactions de type hydrophobe-hydrophobe entre les particules d'or (les portions métalliques de la surface sont hydrophobes) et les molécules (la cavité et la face primaire des cyclodextrines sont hydrophobes) se superposent aux ponts hydrogènes. Ceci permet d'expliquer la plus grande efficacité de la β-CD qui est connue pour être plus hydrophobe que la γ-CD et la α-CD. Nous avons donc déterminé que les cyclodextrines interagissent avec la surface des nanoparticules par une combinaison de ponts hydrogènes et d'interactions de type hydrophobe-hydrophobe. Les molécules de cyclodextrine limitent la coalescence (quand les particules sont encore chaudes) et l'agglomération (une fois que les particules sont refroidies) des particules en les recouvrant. Il s'agit d'un exemple concret où une bonne connaissance de la chimie de surface des particules est primordiale pour expliquer les interactions possibles avec des molécules présentes en solution.

Nous désirons également apporter quelques commentaires sur la façon dont les résultats et analyses ont été séparés dans le cadre de ce Mémoire. Comme le lecteur a certainement pu le constater, les aspects physiques et chimiques liés à la production de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide ont été dissociés. Nous avons cru qu'il était préférable de les étudier séparément, c'est-à-dire en ne variant qu'un seul paramètre à la fois, de manière à clarifier les principaux effets pour chacun et afin de pouvoir tirer des conclusions plus facilement. Évidemment, en réalité, les deux aspects vont de pair, et ce que nous observons expérimentalement, est une combinaison complexe des effets physiques et chimiques qui participent à la formation des nanoparticules pendant l'ablation laser en milieu liquide.

Il nous semble important aussi de discuter de l'application des nanoparticules produites à la biodétection. Comme le lecteur a pu le constater, nous n'avons pas, dans le cadre de ce travail, développé de véritables biomarqueurs. Nous tenons ici à présenter quelques stratégies possibles qui permettraient d'utiliser les nanoparticules d'or pour la biodétection. Comme le propose Schultz [10], les nanoparticules d'or pourraient être

utilisées pour la détection directe de biomolécules dans une cellule à l'aide d'un microscope ou pour la détection d'une biomolécule en solution par un changement du spectre d'absorption (i.e. changement de couleur) des nanoparticules. La détection directe repose sur le fait que les nanoparticules d'or diffusent élastiquement une partie de la lumière à une longueur d'onde correspondant au plasmon de surface. En utilisant un microscope en champ sombre, les nanoparticules d'or qui diffusent la lumière de couleur verte (520-540 nm) peuvent être localisées. Si ces nanoparticules ont été préalablement recouvertes de biomolécules qui peuvent à leur tour reconnaître et se lier à une molécule « cible », il devient possible de localiser dans un système biologique complexe (une cellule par exemple) la molécule « cible ». Schultz et al. ont utilisé cette approche avec des nanoparticules d'argent et des résultats identiques sont attendus pour des nanoparticules d'or [100]. Cette approche nécessite que les particules soient relativement grosses (30-100 nm) de manière à diffuser efficacement la lumière. L'autre approche, qui repose sur un changement du spectre d'absorption, regroupe en fait deux stratégies distinctes : un changement de couleur induit par une agglomération des particules [101] ou encore par une modification de la permittivité diélectrique de l'environnement immédiat des particules [102]. Dans les deux cas, les nanoparticules d'or sont préalablement recouvertes d'un biomolécule capable de reconnaître et de se lier spécifiquement à une biomolécule présente en solution. L'interaction de cette biomolécule avec la molécule « cible » entraîne alors respectivement une agglomération des particules ou un changement de la permittivité diélectrique qui résulte, à son tour, à un changement du spectre d'absorbtion.

Enfin, nous terminons en discutant brièvement de la croissance des nanoparticules d'or produites par ablation laser en milieu liquide. Comme, nous l'avons vu au Chapitre 1 (section 1.2.7), Kondow et al. proposent un modèle de croissance des particules métalliques produites en présence de surfactant qui s'effectue en deux temps [61]. Rappelons que ce modèle suppose une formation rapide de particules embryonnaires, suivi d'une croissance plus lente qui est en compétition avec l'achèvement de la

croissance à cause du recouvrement de la surface par les molécules de surfactants [61]. Ainsi, immédiatement après l'ablation laser, un nuage dense d'atomes du métal se forme directement au-dessus de l'endroit où la radiation laser a frappé la cible et les atomes du métal forment des agrégats qui grossissent en taille tant et aussi longtemps que des atomes du métal sont présents dans son entourage immédiat [61]. Ensuite, les particules formées continuent leur croissance plus lentement lorsqu'elles rencontrent, par diffusion, des atomes encore libres [61]. Cette croissance lente est en compétition avec le recouvrement de la surface des particules par des molécules de surfactants qu'elles rencontrent aussi par diffusion [61].

Nous trouvons ce modèle trop réducteur car il néglige la coalescence des particules. Nous croyons qu'il y a effectivement une première étape de croissance qui consiste en une formation rapide de particules embryonnaires. La taille de ces particules formées spontanément ne devrait d'ailleurs dépendre que des conditions thermodynamiques du nuage de vapeur métallique (densité, température, pression) [103]. Ensuite, nous pensons qu'il y a une compétition entre la coalescence de ces particules embryonnaires et la modification de la surface des nanoparticules (par des ions ou molécules) qui peut empêcher cette coalescence. La coalescence de particules qui se rencontrent étant vraisemblable uniquement lorsqu'elles sont toujours liquides (i.e. chaudes), il s'agit d'un processus dynamique. La taille finale des particules dépend alors principalement de la concentration des particules embryonnaires, de leur taux de refroidissement (i.e. propriétés thermiques du liquide et des particules) et de la rapidité avec laquelle la modification de la surface des particules s'effectue dans le liquide (i.e. concentration des molécules et constantes de diffusion). Ce modèle de croissance repose sur celui proposé pour la formation de nanoparticules par évaporation d'une cible dans un environnement gazeux inerte de faible pression [94] et permet d'expliquer la polycristallinité (observées lors d'analyses par microscopie électronique en transmission en mode de diffraction) et la sphéricité des grosses particules. En effet, des particules toujours liquides (du moins en surface) qui coalescent auront tendance à former une sphère pour minimiser l'énergie

de surface, mais plusieurs domaines cristallins sont susceptibles de se former (surtout si les particules embryonnaires étaient déjà partiellement cristallisées). Ce modèle mériterait cependant d'être peaufiné et supporté par des arguments théoriques et expérimentaux plus tangibles avant d'être considéré comme complet.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal du présent projet de maîtrise était de produire des nanoparticules d'or par ablation laser femtoseconde en milieu liquide à des fins de biodétection. Le choix de l'or repose principalement sur l'absorption optique importante dans la région spectrale de 520-540 nm lorsque la taille des particules est réduite à quelques nanomètres (1-30 nm), à cause de la résonance de plasmon de surface. Pour être utiles à la biodétection, les particules d'or doivent présenter une distribution en taille assez étroite, afin de posséder des propriétés physiques similaires, et posséder en leur surface des groupements chimiques réactifs qui permettront d'éventuelles liaisons chimiques avec des biomolécules. Nous avons donc choisi d'étudier la possibilité de produire les nanoparticules dans des solutions de molécules pouvant réagir chimiquement avec les particules pendant leur fabrication, en espérant ainsi contrôler à la fois la taille des particules produites et les groupes chimiques disponibles à leur surface.

Nous avons démontré que cette approche pour produire des nanoparticules d'or était fort efficace et prometteuse. Nous avons effectivement constaté qu'il était possible de réduire la taille des particules produites ainsi que la largeur de leur distribution en taille en incorporant dans la solution aqueuse de fabrication, des ions ou molécules bien choisis. Par exemple, les ions OH^- et Cl^-, le groupement amine et les cyclodextrines ont permis d'obtenir des nanoparticules de quelques nanomètres avec des dispersions en taille relativement faibles. En particulier, dans le cas de la cyclodextrine, qui s'est avérée très efficace, des particules de 1-6 nm ont été obtenues.

En ce qui concerne la fonctionnalisation de la surface des particules afin de pouvoir y greffer ultérieurement des biomolécules, les molécules possédant un groupement amine et les cyclodextrines semblent être les plus intéressantes parmi celles essayées. En effet, les ions OH^- et Cl^- modifient la surface des particules d'or mais ne permettent pas de lien

chimique covalent avec une biomolécule. La cyclodextrine, pour sa part, possède des groupements alcools qu'il serait possible d'exploiter à cette fin. De plus, la cavité hydrophobe de la cyclodextrine pourrait servir de site d'interaction avec des molécules hydrophobes. Dans le cas d'une molécule possédant un groupement amine capable de se lier de façon covalente à la surface de la nanoparticule, on pourrait choisir la molécule de façon à ce quelle possède un autre groupement chimique qui pourrait se lier à une biomolécule. Nous pouvons par exemple penser à la glycine, un acide aminé, qui possède un groupement -COOH en plus du groupement $-NH_2$. Nous pourrions donc envisager d'utiliser ce groupement acide pour réagir avec une autre molécule. Dans le cadre de ce projet, nous n'avons pas fait de test en ce sens, mais nous croyons que nous contrôlons maintenant suffisamment bien le procédé de fabrication et la chimie de surface des nanoparticules pour passer à cette étape. Il faudrait alors identifier une ou des biomolécules (préférablement simples et bien connues pour commencer) à greffer sur les nanoparticules, puis à établir une stratégie de réaction. Ce travail demanderait une certaine recherche de littérature de manière à identifier les molécules et les conditions expérimentales qui permettront la réaction entre le groupement disponible sur la molécule recouvrant la particule et la biomolécule à greffer.

Dans le cadre de ce travail, nous avons également étudié des aspects plus fondamentaux reliés à la composition chimique de la surface et à la formation des nanoparticules d'or obtenues par ablation laser femtoseconde. Nous avons constaté que la surface des nanoparticules d'or est partiellement oxydée avec de l'oxygène. Cet oxyde est à l'origine de la charge négative porté par les particules et peut servir de site de réaction à des ions comme OH^- et Cl^-. De plus, nous avons étudié l'effet de la fluence sur la taille des particules d'or produites dans de l'eau déionisée en variant la position du plan focal par rapport à la surface de la cible d'or. Nous avons trouvé que la fluence laser au niveau de la cible avait un impact important sur la distribution en taille des particules obtenues. Pour toutes les fluences, nous avons constaté la présence d'une population de petites particules et une autre de particules plus grosses. La taille des particules de la population

de petites particules varie peu selon les conditions de focalisation, alors que celle de la population des grosses particules augmente significativement lorsque l'intensité du plasma est grande. Nous déterminons l'intensité du plasma en mesurant l'intensité sonore générée pendant l'ablation. Un plasma intense donne naissance à une bulle de cavitation qui génère un son en s'effondrant sur la cible. Le plasma peut être provoqué par la décharge optique de l'eau ou par une grande absorption de l'énergie laser par la cible elle-même. À la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous attribuons la population de petites particules à l'ablation directe femtoseconde et la population de grosses particules à la présence d'un plasma intense. Des travaux plus poussés seraient par contre nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes exacts impliqués dans l'ablation laser femtoseconde dans les liquides. Il serait, par exemple, fort intéressant de pouvoir visualiser et d'obtenir un spectre d'émission du plasma obtenu dans différentes contions d'ablation afin de bien le caractériser.

Bien que d'un point de vue théorique, nous ne comprenons pas encore complètement tous les aspects mis en jeu lors de l'ablation laser en milieu liquide, nous avons pu établir, d'un point de vue technologique, les conditions permettant d'obtenir une ablation efficace en terme de masse de particules obtenues, tout en limitant le plus possible la production de grosses particules. Il s'agit de travailler avec des impulsions laser de grande énergie (> 100 mJ/impulsion) dans des conditions de focalisation qui limitent le son (et donc l'intensité du plasma à la surface de la cible). Typiquement, après avoir repérer la condition focale générant un son d'intensité maximal, à l'aide d'un microphone relié à un ordinateur, on focalise environ 1 mm à l'intérieur de la cible à partir de cette position focale. Évidemment, si le système optique permettant la focalisation venait à être modifié, il faudrait réévaluer cette valeur empirique.

La totalité des travaux présentés dans ce Mémoire est orientée vers la fabrication de nanoparticules d'or produites dans des milieux aqueux. La technique d'ablation laser en milieu liquide pourrait virtuellement être utilisée pour produire des nanoparticules de

n'importe quel matériau dans n'importe quel liquide. Il serait donc intéressant de vérifier, dans un premier temps, l'effet de milieux non-aqueux sur la taille et la chimie de surface des nanoparticules d'or produites. Nous pourrions ainsi vérifier s'il est possible de réduire l'oxydation, observée pour les milieux aqueux, en utilisant des solvants organiques non-oxygénés. Nous pourrions, du même coup, améliorer notre compréhension de la formation et de la croissance des particules en fonction des propriétés physico-chimiques du milieu d'ablation.

Une autre orientation de recherche envisageable serait de produire des nanoparticules de d'autres matériaux. Pour les applications de biodétection, des nanoparticules photoluminescentes (typiquement des semiconducteurs) pourraient s'avérer fort utiles pour remplacer les marqueurs fluorescents utilisés présentement. En fait, de telles particules pourraient s'avérer beaucoup plus intéressantes que les particules d'or à ce point de vue, puisque les particules photoluminescentes ont normalement des seuils de détection beaucoup plus faible que les particules détectées par absorption optique. Il pourrait également être intéressant de se pencher sur les particules magnétiques, qui pourraient elles aussi être utiles en biodétection, pour amplifier la détection de tumeurs par imagerie par résonance magnétique par exemple.

Évidemment, il serait possible aussi d'utiliser les nanoparticules produites à d'autres fins que la biodétection, comme pour la catalyse ou des dispositifs optiques ou électroniques. Il faut cependant garder à l'esprit que la technique de fabrication par ablation laser, bien que relativement simple, ne permet pas de produire, en un temps raisonnable, des nanoparticules à grande échelle (il serait difficilement envisageable de produire plus de quelques grammes de particules par jour avec un laser). Il serait donc préférable de concentrer les efforts sur des applications ne nécessitant pas de grandes quantités de particules et où l'ablation laser représente un avantage certain sur les autres techniques de fabrication disponibles.

Références bibliographiques

1. Roco, M.C. (2003) « Nanotechnology: convergence with modern biology and medecine », *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14**, 337-346
2. Site internet de NanoQuébec, www.nanoquebec.ca.
3. West, J.L., Halas, N.J. (2000) « Applications of nanotechnology to biotechnology », *Curr. Opin. Biotechnol.*, **11**, 215-217
4. Eggins, B.R., Biosensors: an introduction, Wiley-Teubner, 212 pages (1996)
5. Chan, W.C.W., Nie, S. (1998) « Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection », *Science*, **281**, 2016-2018
6. Dubertret, B., Skourides, P., Norris, D.J., Noireaux, V., Brivanlou, A.H., Libchaler, A. (2002) « Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelle », *Science*, **298**, 1759-1762
7. Seydel, C. (2003) « Quantum Dots Get wet », *Science*, **300**, 80-81
8. Wu, X., Liu, H., Liu, J., Haley, K.N., Treadway, J.A., Larson, J.P., Ge, N., Peale, F., Bruchez, M.P., « Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other targets with semiconductor quantum dots », *Nature Biotechnology*, 6 pages, publié en ligne le 2 décembre 2002.
9. Chan, W.C.W., Maxwell, D.J., Gao, X., Bailey, R.E., Han, M., Nie, S. (2002) « Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging », *Curr. Opin. Biotechnol.*, **13**, 40-46
10. Schultz, D.A. (2003) « Plasmon resonant particles for biological detection », *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14**, 13-22
11. Tournier, M., Servant, M. « Les solutions colloïdales », Chimie 2: 1. Les Équilibres de Phases, Centre Éducatif et Culturel inc., Montréal, chap. 6, pp. 145-169 (1983)
12. Zumdahl, S.S., « Colloïdes », Chimie: Chimie des Solutions, Centre Éducatif et Culturel inc., Montréal, chap. 1.8, pp. 29-32 (1988)

13. Wood, C.W. et Holliday, A.K., « Colloids », Physical Chemistry an Intermediate Text, 3ième édition, Butterworths, Londre, chap. 19, pp. 327-343 (1967)
14. Tuffnell, R. et Luke, D.J., « Colloids », The Nature of Physical Chemistry, Edward Arnold Ltd., Londre, chap. 9.4, pp. 166-174 (1969)
15. Hunter, R.J., Foundations of Colloid Science, 2ième édition, Oxford University Press, Toronto, 806 pages (2001)
16. Evans, D.F.. Wennerström, H., The Colloidal Domain where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, 2ième edition, Wiley-VCH, New York, 632 pages (1999)
17. Shchukin, E.D., Pertsov, A.V., Ameilna, E.A., Zelenev, A.S., Studies in Interface Science vol. 12, « Colloids and Surface Chemistry », Elsevier, Amsterdam, 747 pages (2001)
18. Goia, D.V., Matijevic, E. (1999) « Tailoring the particle size of monodispersed colloidal gold », *Colloids and Surfaces A*, **146**, 139-152
19. Daniel, M.-C., Astruc, D. (2004) « Gold nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology », *Chem. Rev.*, **104**, 293-346
20. Faraday, M. (1857) « Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light », *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145-181
21. Warner, M.G., Hutchison, J.E., « Syntesis and Assembly of Functionalized Gold Nanoparticles », Chap. 5 de « Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles », édité par M.-I. Baraton, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, pp. 67-89 (2003)
22. Thompson, D.W., Collins, I.R. (1992) « Electrical Properties of the Gold-Aqueous Solution Interface », *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 197-204
23. Vogel, A. (1997) « Nonlinear absorption: intraocular microsurgery and laser lithotripsy », *Phys. Med. Biol.*, **42**, 895-912
24. Kennedy, P.K., Hammer D.X., Rockwell, B.A. (1997) « Laser-induced breakdown in aqueous media », *Prog. Quant. Electr.*, **21**, 155-248

25. Vogel, A., Noack, J., Nahen, K., Theisen, D., Busch, S., Parlitz, U., Hammer, D.X., Noojin, G.D., Rockwell, B.A., Birngruber, R. (1999) « Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales », *Appl. Phys. B*, **68**, 271-280

26. Kruusing, A. (2004) « Underwater and water-assited laser processing: Part 1- general features, steam cleaning and shock processing », *Optics and Lasers in Engineering*, **41**, 307-327

27. Kruusing, A. (2004) « Underwater and water-assited laser processing: Part 2- Etchnig, cutting and rarely used methods », *Optics and Lasers in Engineering*, **41**, 329-352

28. Kamat, P.V., Flumiani, M., Hartland, G.V. (1998) « Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation », *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123-3128

29. Takami, A., Kurita, H., Koda, S. (1999) « Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles », *J. Phys. Chem. B*, 103, 1126-1232

30. Link, S., Burda, C., Nikoobakht, B., El-Sayed, M.A. (2000) « Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses », *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152-6163

31. Fojtik, A., Henglein, A. (1993) « Laser Ablation of Films and Suspended Particles in a Solvant: Formation of Cluster and Colloid Solutions », *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **97**, 252-253

32. Henglein, A. (1993) « Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solutions: 'Microelectrodes' reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition », *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457-5471

33. Nedderson, J., Chumanov, G., Cotton, T.M. (1993) « Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids », *Applied Spectroscopy*, **47**, 1959-1964

34. Sibbald, M.S., Chumanov, G., Cotton, T.M. (1996) « Reduction of Cytochrome *c* by Halide-Modified, Laser-Ablated SIlver Colloids », *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672-4678

35. Prochazka, M., Stepanek, J., Vlckova, B., Srnova, I., Maly, P. (1997) « Laser ablation: Preparation of 'chemically pure' Ag colloids for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy », *Journal of Molecular Structure*, **410-411**, 213-216

36. Prochazka, M., Mojzes, P., Stepanek, J., Vlckova, B., Turpin, P.-Y. (1997) « Probing Applications of Laser-Ablated Ag Colloids in SERS Spectroscopy: Imrpovement of Ablation Procedure and SERS Spectral Testing », *Anal. Chem.*, **69**, 5103-5108

37. Srnova, I., Prochazka, M., Vlckova, B., Stepanek, J., Maly, P. (1998) « Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Systems Prepared from Ag Colloids Laser-Ablated in Chemically Modified Aqueous Media », Langmuir, **14**, 4666-4670

38. Yang, G.-W., Wang, J.-B., Liu, Q.-X. (1998) « Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching », *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 7923-7927

39. Wang, J.-B., Yang, G.-W. (1999) « Phase transformation between diamond and graphite in preparation of diamonds by pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction », *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 7089-7094

40. Yang, G.W., Wang, J.B. (2000) « Carbon nitride nanocrystals having cubic structures using pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction », *Appl. Phys. A*, **71**, 343-344

41. Yang, G.W., Wang, J.B. (2001) « Pulsed-laser-induced transformation path of graphite to daimond via intermediate rhombohedral graphite », *Appl. Phys. A*, **72**, 475-479

42. Wang, J.B., Zhang, C.Y., Zhong, X.L., Yang, G.W. (2002) « Cubic and hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction », *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 86-90,

43. Wang, J.B., Yang, G.W., Zhang, C.Y., Zhong, X.L., Ren, Z.H.A (2003) « Cubic-BN nanocrystal synthesis by pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction », *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 10-14

44. Liu, Q.X., Yang, G.W., Zhang, J.X. (2003) « Phase transition between cubic-BN and haxagonal BN upon pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction », *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 57-61

45. Liu, Q.X., Wang, C.X., Zhang, W., Yang, G.W. (2003) « Immiscible silver-nickel alloying nanorods growth upon pulsed-laser induced liquid-solid interfacial reaction », *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 1-5

46. Patil, P.P., Phase, D.M., Kulkarni, S.A., Ghaisas, S.V., Kulkarni, S.K., Kanetkar, S.M., Ogale, S.B., Bhide, V.G. (1987) « Pulsed-Laser-Induced Reactive Quenching at a Liquid-Solid Interface: Aqueous Oxidation of Iron », *Physical Review Letters*, **58**, 238-241

47. Ogale, S.B., Patil, P.P., Phase, D.M., Bhandarkar, Y.V., Kulkarni, S.K, Kulkarni, S., Ghaisas, S.V., Kanetkar, S.M., Bhide, V.G. (1987) « Synthesis of metastable phases via pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interfaces », *Physical Review B*, **36**, 8237-8250

48. Ogale, S.B, Malshe, A.P., Kantkar, S.M., Kshrsagar, S.T. (1992) « Formation of Diamond Particulates by Pulsed Ruby Laser Irradiation of Graphite Immersed in Benzene », *Solid State Communications*, **84**, 371-373

49. Berthe, L., Fabbro, R., Peyre, P., Tollier, L., Bartnicki, E. (1997) « Shock waves from a water-confined laser-generated plasma », *J. Appl. Phys.*, **82**, 2826-2832

50. Sakka, T., Iwanaga, S., Ogata, Y.H., Matsunawa, A., Takemoto, T. (2000) « Laser ablation at solid-liquid interfaces: An approach from optical emission spectra », *J. Chem. Phys.*, **112**, 8645-8653

51. Sakka, T., Takatani, K., Ogata, Y.H., Mabuchi, M. (2002) « Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminuim atoms », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 65-73

52. Jeon, J.-S., Yeh, C.-S. (1998) « Studies of Silver Nanoparticles by Laser Ablation Method », *Journal of the Chinese Chemical Society*, **45**, 721-726

53. Chen, Y.-H., Yeh, C.S. (2002) « Laser ablation method: use of surfactants to form the disperses Ag nanoparticles », *Colloids and Surfaces A*, **197**, 133-139

54. Yeh, M.-S., Yang, Y.-S., Lee, Y.-P., Lee, H.-F., Yeh, Y.-H., Yeh, C.-S. (1999) « Formation and Characteristics of Cu Colloids from CuO Powder by Laser Irradiation in 2-Propanol », *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6851-6857

55. Lee, Y.-P., Liu, Y.-H., Yeh, C.-S. (1999) « Formation of bayerite, gibbsite and boehmite particles by laser ablation », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4681-4686

56. Kao, H.-M., Wu, R.-R., Chen, T.-T., Chen, Y.-H., Yeh, C.-S. (2000) « Probing the formation process of aluminium hydroxide nanoparticles prepared by laser ablation with ^{27}Al NMR spectroscopy », *J. Mater. Chem.*, **10**, 2802-2804

57. Wu, K.T., Yao, Y.D., Wang, C.R.C., Chen, P.F., Yeh, E.T. (1999) « Magnetic field induced optical transmission study in an iron nanoparticle ferrofluid », *J. Appl. Phys.*, **85**, 5959-5961

58. Hwang, C.-B., Fu, Y.-S., Lu, Y.-L., Jang, S.-W., Chou, P.-T., Wang, C.R.C., Yu, S.J. (2000) « Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Catalytic Reactivity of Suspended Palladium Nanoparticles », *Journal of Catalysis*, **195**, 336-341

59. Chen, C.-D., Yeh, Y.-T., Wang, C.R.C. (2001) « The fabrication and photo-induced melting of networked gold nanostructures and twisted gold nanorods », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 1587-1597

60. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T., Sawabe, H. (2000) « Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation », *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8333-8337

61. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T., Sawabe, H. (2000) « Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9111-9117

62. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2001) « Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant », *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5114-5120

63. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2003) « Formation of Stable Platinum Nanoparticles by Laser Ablation in Water », *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4218-4223

64. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2001) « Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation », *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9050-9056

65. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2002) « Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control », *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7575-7577

66. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2002) « Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation », *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8555-8561

67. Mafuné, F., Kondow, T. (2003) « Formation of small gold clusters in solution by laser excitation of interband transition », *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 199-204

68. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2003) « Nanoscale Soldering of Metal Nanoparticles for Construction of Higher-Order Structures », *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1686-1687

69. Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2003) « Formation of Gold Nanonetworks and Small Gold Nanoparticles by Irradiation of Intense Pulsed Laser onto Gold Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12589-12596

70. Mafuné, F., Kondow, T. (2004) « Selective laser fabrication of small nanoparticles and nano-networks in solution by irradiation of UV pulsed laser onto platinum nanoparticles », *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 343-347

71. Tsuji, T., Iryo, K., Ohta, H., Nishimura, Y. (2000) « Preparation of Metal Colloids by a Laser Ablation Technique in Solution: Influence of Laser Wavelenght on the Efficiencies of Colloid Formation », *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L931-L983

72. Tsuji, T., Iryo, K., Nishimura, Y., Tsuji, M. (2001) « Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelenght on the ablation efficiency (II) », *J. Photochem. Photobio. A*, **145**, 201-207

73. Tsuji, T., Iryo, K., Watanabe, N., Tsuji, M. (2002) « Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelenght on particle size », *Appl. Surf. Sci.*, **202**, 80-85

74. Tsuji, T., Kakita, T., Tsuji, M. (2003) « Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water », *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 314-320

75. Simakin, A.V., Voronov, V.V., Shafeev, G.A., Brayner, R., Bozon-Verduraz, F. (2001) « Nanodisks of Au an dAg produced by laser ablation in liquid environement », *Chem. Phys. Let.*, **348**, 182-186

76. Dolgaev, S.I., Simakin, A.V., Voronov, V.V., Shafeev, G.A., Bozon-Verduraz, F. (2002) « Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment », *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546-551

77. Anikin, K.V., Melnik, N.N., Simakin, A.V., Shafeev, G.A., Voronov, V.V., Vitukhnovsky, A.G. (2002) « Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids », *Chem. Phys. Let.*, **366**, 357-360

78. Liu, C.H., Peng, W., Sheng, L.M. (2001) « Carbon and boron nanoparticles by pulsed-laser vaporization of boron carbide in liquids », *Carbon*, **39**, 137-158

79. Bae, C.H., Nam, S.H., Park, S.M. (2002) « Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solutions », *Appl. Surf. Sci.*, **197-198**, 628-634

80. Compagnini, G., Scalisi, A.A., Puglisi, O. (2002) « Ablation of noble metals in liquids: a method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2787-2791

81. Compagnini, G., Scalisi, A.A., Puglisi, O. (2003) « Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes », J. Appl. Phys., **94**, 7874-7877

82. Geohegan, D.B., Puretzky, A.A. (1995) « Dynamics of laser ablation plume penetration through low pressure background gases », *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 197-199

83. Paszti, Z., Peto, G., Horvath, Z.E., Karacs, A. (2000) « Laser ablation induced formation of nanoparticles and nanocrystals networks », *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 114-117

84. Kabashin, A.V., Meunier, M., Kingston, C., Luong, J.H.T. (2003) « Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in an Aqueous Solution of Cyclodextrins », *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4527-4531

85. Kabashin, A.V., Meunier, M. (2003) « Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation in water », *J. Appl. Phys.*, **94**, 7941-7943

86. Lisiecki, I., Pileni, M. P. (1993) « Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Reactors », *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3887-3896

87. Szejtli, J. (1998) « Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry », *Chem. Rev.*, **98**, 1743-1753

88. A. Brodeur, A., Chin, S.L. (1998) « Band-Gap Dependance of the Ultrafast White-Light Continuum », *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4406-4409

89. « LIA Handbook of Laser Materials Processing » édité par Ready, J.F., Farson, D.F., Springer-Verlag and Heidelberg GmbH & Co., Berlin, 715 pages (2001)

90. Chiu, L. A., Seraphin, A. A., Kolenbrander, K. D. (1994) « Gas phase synthesis and processing of silicon nanocrystalliyes: characterization by photoluminescence emission spectroscopy », *J. Electron. Mater.*, **23**, 347-354

91. Geohegan, D. B., Puretzky, A. A., Duscher, G., Pennycook, S.J. (1998) « Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation », *Appl. Phys Lett.*, **72,** 2987-2989

92. Liu, W., Kosareva, O., Golubstov, I.S., Iwasaki, A., Becker, A., Kandidov, V.P., Chin, S.L. (2003) « Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H_2O », *Appl. Phys. B*, **76**, 215-229

93. Nakamoto, K., « Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds », 4ième édition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 484 pages (1986)

94. Duval, J., Huijs, G.K., Throels, W.F., Lyklema J., van Leeuwen, H.P. (2003) « Faradaic depolarization in the electrokinetics of the metal-electrolyte solution interface », *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 95-106

95. Leff, D. V., Brandt, L., Heath J. R. (1996) « Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocristals Functionalized with Primary Amines », *Langmuir*, 12, 4723-4730

96. Kumar, A., Mandal, S., Selvakannan, P.R., Pasricha, R., Mandale, A.B., Sastry, M. (2003) « Investigation into the Interaction betwen Surface-Bound Alkylamines and Gold Nanoparticles », *Langmuir*, **19**, 6277-6282

97. Szejtli, J., Osa, T., « Cyclodextrins », vol. 3 de « Comprehensive Supramolecular Chemistry », édité par Atwood, J.L. et Lehn, J.-M., Pergamon-Elsevier, New York (1996)

98. Liu, Y., Male, K.B., Bouvrette, P., Luong, J.H.T. (2003) « Control of the Size and Distribution of Gold Nanoparticles by Unmodified Cyclodextrins », *Chem. Mater.*, **15**, 4172-4180

99. Bellamy, L.J., « The Infra-red Spectra of Complex Molecules », Chapman and Hall: London, 433 pages (1975)

100. Schultz, S., Smith, D.R., Mock, J.J., Schultz, D.A. (2000) « Single-target molecule detection with non bleaching multicolor optical immunolables », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 996-1001

101. Otsuka, H., Akiyama, Y., nagasaki, Y., Kataoka, K. (2001) « Quantitative and Reversible Lectin-Induced Association of Gold Nanoparticles Modified with α-Lactosyl-ω-mercapto-poly(ethyleneglycol) », *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8226-8230

102. Nath, N., Ashutosh, C. (2002) « A Colorimetric Gold nanoparticles Sensor To Interrogate Biomolecular Interactions in Real Time on a Surface », *Anal. Chem.*, **74**, 504-509

103. Granqvist, C.G., Burhman, R.A. (1976) « Ultrafine metal particles », *J. Appl. Phys.*, **47**, 2200-2219