

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

École doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur

par **Laura OUDJEDI**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Lasers, Matière et Nanoscience

Méthodes d'Absorption pour la Microscopie de Nano-Objets Individuels

Soutenue le : 21 décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe POULIN	Directeur de Recherche (CRPP, Bordeaux)	Président
M. Gilles TESSIER	Maître de Conférences (ESPCI, Paris)	Rapporteur
M. Christophe VOISIN	Professeur (Université Diderot, Paris)	Rapporteur
Mme. Sophie BRASSELET	Directrice de Recherche (Institut Fresnel, Marseille)	Examinatrice
M. Brahim LOUNIS	Professeur (Université Bordeaux 1)	Examineur
M. Laurent COGNET	Directeur de Recherche (LP2N, Bordeaux)	Directeur de thèse

Remerciements

Mon passage au laboratoire va bientôt s'achever et je tenais à exprimer ici toute ma gratitude envers ceux qui m'ont accompagnée tout au long de cette aventure. Ces remerciements sont assez longs car ce fut une période très riche. J'espère que je n'ai oublié personne et si c'était le cas je vous prie de m'en excuser.

Ces travaux de thèse ont été effectués successivement au CPMOH et au LP2N. Je remercie Eric Freysz, directeur du CPMOH, et Philippe Bouyer, directeur du LP2N de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Christophe Voisin et Gilles Tessier ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie aussi Sophie Brasselet et Philippe Poulin pour leur participation à mon jury de thèse. Merci également à Philippe de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je remercie la Délégation Générale des Armées qui a financé cette thèse.

Je ne peux continuer plus longtemps ces remerciements sans les adresser à ceux qui m'ont encadrée, guidée et soutenue quotidiennement.

Tout d'abord je voudrais remercier chaleureusement Laurent Cagnet, mon directeur de thèse, qui a suivi l'évolution de ces travaux au quotidien. J'ai particulièrement apprécié sa disponibilité et son optimisme dans la dernière ligne droite qu'a constitué la rédaction de ce manuscrit. J'adresse aussi un grand Merci à Brahim Lounis qui m'a permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions matérielles. Merci donc Laurent et Brahim de m'avoir guidée et de m'avoir accordé votre confiance, j'ai beaucoup appris à votre contact.

Les travaux présentés au second chapitre de ce manuscrit sont le fruit d'un travail commun avec Nicholas Parra-Vasquez. Je le remercie de m'avoir permis de participer à son projet de post-doc ainsi que pour tous les petits coups de mains qu'il m'a donné lors de son séjour bordelais. Merci à toi Nick de m'avoir encouragée et soutenue. J'adresse aussi mes remerciements à Cécile Leduc (fournisseur officiel de sucreries !) et Vivien Oceau (Ô Grand Maître du Photothermique) qui ont guidé avec patience et bonne humeur mes premiers pas sur la planète PHI.

La mise en place du protocole de préparation des nanotubes ultracourts a été réalisée en collaboration avec le groupe Nanotubes du CRPP. J'adresse ici mes sincères remerciements à Christèle Jaillet et Romain Faes pour leur disponibilité et leurs conseils. J'ai également une pensée émue pour Maryse Maugey. Pour ce travail nous avons aussi

bénéficié de l'expertise de Sofie Cambré en matière de DGU et de Fabien Moroté pour l'imagerie AFM. Je les remercie tout deux sincèrement pour leur aide.

Je remercie également chaleureusement tous les membres permanents, les doctorants, les post-doctorants et les stagiaires du groupe NanoPhotonique avec qui j'ai eu la chance de travailler : Philippe, Yann, Jean Baptiste, Cécile, Vivien, Chiara, Bin, Louis, Fred, Michael, Pascale, Mark, Satya, Antoine, Jonah (Merci pour les encouragements pendant la rédaction !), Hartmut, Pierre, Yi, Zhenghong, Marie et Morgane. Je voudrais adresser un merci tout spécial à Silvia Santos. Elle a été une amie très précieuse dans les bons comme dans les moments plus difficiles, qu'elle soit à Bordeaux ou à Paris (Je ne connais personne qui ait des conversations téléphoniques aussi diverses que nous !). Silvia, je te souhaite beaucoup de réussite dans ta nouvelle vie de *working girl* !

Pendant ma thèse, j'ai eu la chance de faire de très belles rencontres. Je voudrais profiter de cette occasion pour remercier Jérôme, Christine et Daniel pour leur aide et leurs conseils pédagogiques (mais aussi pour leur bonne humeur et les critiques de cinéma) à la Table du Haut Carré. Merci aussi à Pini et Marine pour le *girl power* ! Merci enfin à la petite troupe du premier étage Benji, Bos, Julien B, Julien P, Tom Cruz, Pedro et Geoffrey pour la bonne ambiance.

Mes derniers mercis, et non les moindres, iront à ceux qui ont suivi cette aventure « de l'extérieur ». Merci Sabine, Alex, Cyrielle, Cécile, Elisa et Sandra d'être des amies aussi fidèles et proches même à distance. Merci aux amis de Bordeaux pour les petits moments de détente. Merci à mes grands parents et à Dominique pour leur présence le jour de la soutenance. Je voudrais aussi adresser un très grand merci à mes parents et à Alice pour leur soutien et leurs encouragements. Enfin, merci à Gilles d'avoir été aussi attentionné, gentil et patient tous les jours pendant les trois dernières années et encore plus pendant mes terribles périodes de stress.

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
TABLE DES MATIERES	III
INTRODUCTION	1
I. CHAPITRE 1	5
DETECTION OPTIQUE DE NANO-OBJETS INDIVIDUELS	5
I.1. Propriétés optiques de quelques nano-objets	6
I.1.1. Nano-objets luminescents	6
I.1.1.a. Principe de la fluorescence	6
I.1.1.b. Fluorophores organiques	6
I.1.1.c. Nanocristaux semiconducteurs	8
I.1.2. Nanoparticules métalliques	10
I.1.2.a. Réponse d'une nanoparticule métallique soumise à un champ électromagnétique dans l'approximation dipolaire	10
I.1.2.b. Résonance plasmon de surface	12
I.1.3. Nanotubes de carbone monoparois	14
I.1.3.a. Propriétés structurales	14
I.1.3.b. Structure électronique	17
I.1.3.c. Transitions optiques	20
I.1.3.d. Méthodes de synthèse et de préparation d'échantillons de nanotubes monoparois luminescents.	21
I.2. Méthodes de détection optique de nano-objets individuels	23
I.2.1. Microscopie de fluorescence	23
I.2.1.a. Microscopie d'épifluorescence en champ large	23
I.2.1.b. Microscopie confocale	24
I.2.2. Méthodes de détection via la diffusion Rayleigh	25
I.2.2.a. Microscopie en champ noir	25
I.2.2.b. Microscope interférométrique en diffusion	25
I.2.3. Méthodes de détection via l'absorption	26
I.2.3.a. Méthodes photothermiques	26
I.2.3.b. Absorption directe	29
I.3. Applications de la détection de nano-objets individuels	29
I.3.1. Nanophotonique	29

I.3.1.a. Les nanotubes de carbone : nanostructures 1D modèles pour l'étude des processus excitoniques	30
I.3.1.b. Applications des nanotubes de carbone en photovoltaïque	30
I.3.2. Optique et biologie	31
I.4. Bilan du chapitre 1	32
II. CHAPITRE 2	35
EXALTATION DE LA SENSIBILITE DE LA METHODE D'IMAGERIE PHOTOTHERMIQUE HETERODYNE	35
II.1. Modélisation du signal photothermique hétérodyne	35
II.1.1. Principe du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne	36
II.1.2. Profil de température et d'indice de réfraction	37
II.1.2.a. Profil de température	37
II.1.2.b. Profil d'indice de réfraction	40
II.1.3. Description du signal photothermique : champ diffusé par la sphère d'indice	41
II.1.4. Description du signal photothermique hétérodyne par effet de lentille thermique	42
II.2. Imagerie photothermique hétérodyne de nanoparticules d'or dans une matrice d'huile de silicone	44
II.2.1. Dispositif expérimental	45
II.2.1.a. Montage optique	45
II.2.1.b. Acquisition des données	46
II.2.2. Détection de nanoparticules d'or individuelles	47
II.2.2.a. Préparation des échantillons	47
II.2.2.b. Critère d'unicité	48
II.3. Stratégies pour améliorer la sensibilité de la méthode PHI	49
II.3.1. Quelques idées : analyse de l'équation du signal photothermique	49
II.3.1.a. Augmentation de la puissance du faisceau sonde.	50
II.3.1.b. Optimisation des propriétés thermiques du milieu hôte	51
II.3.2. Augmenter le dn/dT autour du nano-objet	52
II.3.2.a. Introduction aux cristaux liquides	52
II.3.2.b. Le 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl	53
II.4. Exaltation de la réponse photothermique de nanosphères d'or par transition de phase d'un cristal liquide	55
II.4.1. Préparation des échantillons	55
II.4.2. Exaltation de la réponse photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm à température ambiante	56
II.4.2.a. Comparaison des signaux dans différents milieux	56
II.4.2.b. Dépendance du signal en fonction de la polarisation du faisceau incident	58

II.4.2.c. Évolution du signal en fonction de la puissance absorbée	59
II.4.3. Exaltation de la réponse photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm proche de la transition de phase	61
II.4.3.a. Dispositif de chauffage	61
II.4.3.b. Comparaison avec le signal à température ambiante	62
II.4.3.c. Évolution du signal en fonction de la température de l'échantillon	63
II.4.3.d. Limitations : détection de nano-objets faiblement absorbants	64
II.5. Bilan du chapitre 2	65
III. CHAPITRE 3	67
ABSORPTION DIRECTE MODULEE	67
III.1. Principe de la méthode d'absorption directe modulée	68
III.1.1. Sections efficaces d'absorption et d'extinction d'un nano-objet individuel	68
III.1.2. Coefficient d'absorption	68
III.1.3. Modulation de l'absorption.	69
III.1.4. Comment moduler la position du nano-objet par rapport au faisceau ?	71
III.1.4.a. Moduler la position de l'échantillon	71
III.1.4.b. Moduler la position du faisceau	71
III.2. Dispositif expérimental	71
III.2.1. Montage optique	71
III.2.1.a. Déplacement des faisceaux au niveau de la photodiode	74
III.2.1.b. Choix du laser et fréquence de modulation	74
III.2.2. Préparation des échantillons	75
III.3. Détection de nanoparticules d'or individuelles et mesure de leur section efficace d'absorption	75
III.3.1. Détection de nano-sphères d'or individuelles	75
III.3.1.a. Détection du signal d'Absorption Directe Modulée	75
III.3.1.b. Critère d'unicité	76
III.3.2. Mesure de la section efficace d'absorption des nanoparticules d'or	77
III.3.2.a. Détermination de la section efficace d'absorption en fonction du signal d'absorption directe modulée	77
III.3.2.b. Caractérisation des différents éléments du dispositif	79
III.3.2.c. Mesure directe de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'or de diamètre 10 nm	82
III.3.3. Section efficace d'absorption théorique	83
III.3.3.a. Constante diélectrique des nanosphères d'or de 10 nm	84
III.3.3.b. Théorie de Mie	85
III.3.3.c. Influence de l'indice de réfraction du milieu	85
III.4. Bilan du chapitre 3	86

IV. CHAPITRE 4	87
MESURE DIRECTE DE LA SECTION EFFICACE D'ABSORPTION DE NANOTUBES DE CARBONE (6,5)	87
IV.1. État de l'art des mesures de section efficace d'absorption	88
IV.1.1. Mesures d'ensemble	88
IV.1.2. Mesures à l'échelle du nanotube individuel	90
IV.2. Absorption directe modulée pour détecter des nanotubes de carbone (6,5)	92
IV.2.1. Les nanotubes de carbone (6,5)	92
IV.2.1.a. Intérêt	92
IV.2.1.b. Section efficace d'extinction des nanotubes (6,5) à leur seconde transition optique.	93
IV.2.2. Préparation des échantillons	94
IV.2.3. Montage optique : microscopie corrélative	94
IV.2.3.a. Microscopie de luminescence	95
IV.2.3.b. Imagerie photothermique hétérodyne	96
IV.2.4. Imagerie de nanotubes de carbones (6,5)	97
IV.3. Mesure directe de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5)	98
IV.3.1. Absorption directe modulée	98
IV.3.2. Spectroscopie d'excitation de la photoluminescence	99
IV.3.2.a. Dispositif expérimental	99
IV.3.2.b. Spectres d'excitation de la photoluminescence de nanotubes (6,5)	101
IV.3.3. Section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5)	102
IV.3.4. Comparaison avec les valeurs obtenues précédemment	103
IV.4. Mobilité des excitons dans les nanotubes (6,5) en régime d'excitation continue.104	
IV.4.1. Linéarité du signal d'absorption modulée	104
IV.4.2. Vers une mesure directe de la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes 105	
IV.4.2.a. Longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes	105
IV.4.2.b. Description de la diffusion des excitons pour une excitation en champ large 105	
IV.4.2.c. Principe de notre mesure : modèle utilisé pour la description de la diffusion des excitons pour une excitation confocale	106
IV.4.2.d. Montage de microscopie confocale de luminescence	107
IV.4.2.e. Résultats expérimentaux et discussion	108
IV.5. Bilan du chapitre 4	109
V. CHAPITRE 5	111

NANOTUBES DE CARBONE ULTRACOURTS	111
V.1. Intérêt des nanotubes de carbone ultracourts pour l'imagerie photothermique au sein d'échantillons biologiques	111
V.2. Préparation d'échantillons de nanotubes ultracourts	113
V.2.1. Protocole de préparation	113
V.2.2. Ultracentrifugation en gradient de densité	114
V.2.2.a. Principe	115
V.2.2.b. Mise en œuvre expérimentale	116
V.3. Caractérisation des échantillons	117
V.3.1. Microscopie à force atomique	117
V.3.1.a. Préparation des échantillons	117
V.3.1.b. Correction de la taille de la pointe	118
V.3.1.c. Résultats	119
V.3.2. Spectroscopie d'absorption d'ensemble de nanotubes ultracourts	121
V.3.2.a. Spectres d'absorption	121
V.3.2.b. Réponse optique des nanotubes ultracourts	122
V.3.2.c. Résultats	122
V.4. Détection de nanotubes de carbone ultracourts par imagerie photothermique hétérodyne	123
V.4.1. Dispositif expérimental	124
V.4.2. Vers la mesure de la longueur des nanotubes par imagerie photothermique hétérodyne	124
V.4.3. Fractions de nanotubes non accessibles en AFM	126
V.5. Bilan du chapitre 5	128
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	129
BIBLIOGRAPHIE	133

Introduction

Contexte scientifique

Les nanosciences constituent depuis de nombreuses années un champ de recherche et d'applications particulièrement actif. Elles rassemblent les domaines de la fabrication, de la manipulation, de la caractérisation et de la compréhension des objets à l'échelle du nanomètre. Dans tous ces domaines, des avancées sont réalisées continuellement. De plus, les différents champs d'applications sont variés que ce soit en chimie, biologie ou physique. Elles présentent ainsi un sujet d'étude pertinent sans cesse renouvelé.

Depuis une vingtaine d'années, la mise au point de différentes méthodes chimiques a permis de synthétiser des nanostructures dont les propriétés sont bien différentes des propriétés de la matière aux échelles macroscopiques. Citons l'exemple des nanotubes de carbone, découverts en 1991 [1], qui possèdent des propriétés mécaniques, thermiques et électriques tout à fait exceptionnelles. Les nanotubes de carbone monoparois sont une variété allotropique du carbone constituée de feuillets de graphène enroulés sur eux même, leur diamètre est de l'ordre du nanomètre alors que leur longueur peut atteindre le millimètre. L'une des particularités intéressantes de ces nano-objets unidimensionnels est le lien étroit qui existe entre leurs propriétés structurales et électroniques (nature métallique ou semi-conductrice). L'un des enjeux actuels de l'étude des nanotubes de carbone, en particulier pour des applications en optoélectronique, consiste en la compréhension des processus physiques liés à l'interaction de la lumière avec les nanotubes [2, 3].

En parallèle des progrès réalisés sur les méthodes de synthèse, le développement des techniques de microscopie a ouvert la possibilité de visualiser la matière à l'échelle nanométrique. En particulier, les inventions du microscope à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy, STM*, 1981, [4]) et du microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy, AFM*, 1986, [5]) ont permis d'imager des surfaces respectivement conductrices et isolantes aux échelles atomiques. Ces dispositifs utilisent une sonde dont la position est contrôlée avec des précisions nanométriques pour balayer la surface à imager. Elles permettent aujourd'hui d'étudier les propriétés physiques de divers nano-objets et sont utilisées aussi bien en électronique qu'en biologie. En 1984, la microscopie optique en champ proche (*Near field Scanning Optical Microscopy, NSOM ou SNOM*), a permis de combiner l'excellente résolution des méthodes à sonde locale et la puissance de la spectroscopie optique pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux [6]. Les techniques en champ proche sont cependant limitées par la très faible distance de travail qu'elles nécessitent. Elles imposent en effet une interaction considérable avec le substrat ou le nano-objet étudié.

Les méthodes de microscopie optique en champ lointain sont plus faciles à mettre en œuvre que les techniques en champ proche. Elles présentent aussi l'avantage d'être sans

contact ce qui les rend très pertinentes pour de nombreuses applications notamment en biologie où l'approche d'une sonde locale peut perturber l'objet étudié. Les avancées des techniques de microscopie optique en champ lointain permettent aujourd'hui de détecter des nano-objets fluorescents individuels comme par exemple les molécules fluorescentes, les nanocristaux semiconducteurs ou les nanotubes de carbone semiconducteurs de manière extrêmement sensible dans des échantillons variés. Les méthodes de détection basées sur la fluorescence ne permettent cependant ni d'observer ni d'étudier toute la classe des nano-objets peu ou faiblement luminescents tels que les nanoparticules de métaux nobles ou les nanotubes de carbone métalliques.

De nouvelles techniques de microscopie basées sur l'absorption ont été développées depuis le début des années 2000. Le groupe NanoPhotonique a mis au point la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne [7] qui utilise les propriétés d'absorption de la lumière de nano-objets individuels pour les détecter *via* la variation de l'indice optique de leur milieu environnant liée à l'effet photothermique. C'est actuellement la méthode la plus sensible pour la détection de nano-objets individuels *via* l'absorption : nanoparticules d'or [8], nanocristaux semiconducteurs [7], nanotubes de carbone [9] et même molécules fortement absorbantes [10, 11]. Il serait intéressant de pousser la sensibilité de cette méthode pour permettre la détection de nano-objets encore moins absorbants.

La méthode d'imagerie photothermique hétérodyne n'est pas parfaitement adaptée à la détermination simple et quantitative des propriétés d'absorption d'objets à fort rapport d'aspect tels que les nanotubes de carbone. En effet, le signal photothermique et les propriétés d'absorption des nano-objets qui peuvent en être extraites sont fortement reliés à la connaissance *a priori* de leur géométrie, de leurs propriétés de conduction de la chaleur et de celles du milieu environnant.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de présenter des améliorations apportées aux méthodes de détection de nano-objets individuels *via* l'absorption afin d'optimiser leur sensibilité et leur caractère quantitatif. Il présente aussi le développement de nouveaux nano-objets absorbants dans le proche infrarouge basés sur les nanotubes de carbone. La perspective d'application concerne leur utilisation comme nano-marqueurs pour le suivi de biomolécules individuelles à l'intérieur d'échantillons biologiques épais notamment par la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. À l'exception du chapitre 1, les autres chapitres peuvent être lus indépendamment.

Le chapitre 1 présente une introduction à la détection optique de nano-objets individuels. Nous décrivons les propriétés photophysiques de divers nano-objets utilisés au cours de ce travail de thèse, notamment les nanoparticules d'or et les nanotubes de carbone monoparois. Nous présentons ensuite les différents dispositifs de microscopie permettant de les détecter à l'échelle de la particule unique en insistant sur les méthodes d'absorption.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des expériences d'exaltation de la réponse photothermique pour l'imagerie ultra-sensible de nanoparticules d'or individuelles. Nous y présentons dans un premier temps l'origine du signal photothermique pour mettre en évidence les stratégies d'amélioration de la sensibilité de la microscopie photothermique hétérodyne. Nous présentons ensuite la stratégie utilisée et les résultats obtenus basés sur l'utilisation d'un cristal liquide proche de sa transition de phase comme milieu hôte du nano-objet.

Au cours du chapitre 3, nous présentons la méthode d'absorption directe modulée qui est basée sur la modulation spatiale de l'absorption d'un nano-objet individuel. La technique est testée sur des nanoparticules d'or de 10 nm et nous verrons qu'elle permet de réaliser une mesure directe et quantitative de leur section efficace d'absorption.

Les propriétés d'absorption des nanotubes de carbone monoparois sont encore mal connues. Le chapitre 4 de ce manuscrit sera dédié à la présentation de la mesure de section efficace d'absorption des nanotubes (6,5) réalisée grâce à la méthode d'absorption directe modulée. Nous verrons aussi que cette mesure directe permet d'accéder aux distances d'excursion des excitons dans ces nano-objets.

Enfin, le chapitre 5 est dédié à la préparation et à la caractérisation de nouveaux nano-objets absorbants : les nanotubes de carbone ultracourts. Nous présenterons un protocole de préparation de nanotubes de longueur inférieure à 20 nm et les stratégies employées pour caractériser leurs longueurs. De par leurs résonances dans la bande de transparence des tissus biologiques, ces objets apparaissent comme des sondes prometteuses pour accéder à des échantillons biologiques épais.

Une conclusion ainsi que des perspectives de poursuite de ce travail de thèse seront présentées à la fin de ce manuscrit.

I. Chapitre 1

Détection optique de nano-objets individuels

L'étude des nanostructures est un champ de recherche très actif. C'est particulièrement le cas en optique. En effet, d'un point de vue fondamental, les dimensions réduites de ces objets leur confèrent des propriétés inédites qui ouvrent de nouvelles perspectives applicatives. De plus, leurs petites dimensions sont très intéressantes pour de nombreuses applications notamment en biologie où elles permettent d'aller sonder des environnements très confinés.

Une distribution de nano-objets présente généralement une variabilité en dimension, forme ou encore état de surface qui se traduit par des différences dans les propriétés physiques d'un objet à l'autre. Pour l'étude des nano-objets, les mesures d'ensemble, qui masquent la distribution des valeurs ne sont donc pas parfaitement adaptées. Les mesures répétées sur des objets individuels donnent non seulement accès aux propriétés physiques d'un objet donné mais elles permettent également d'accéder à la valeur moyenne et à la variabilité de ces propriétés sur une collection d'objets.

En optique, le caractère luminescent ou non luminescent des nano-objets que l'on souhaite étudier impose différents dispositifs de détection. Les méthodes de détection *via* la luminescence sont les plus communément utilisées du fait de leur sensibilité et leur simplicité. Néanmoins, elles ne permettent pas d'avoir accès à toute la classe des nano-objets peu ou non luminescents (comme les nanoparticules d'or). Or, la connaissance précise des propriétés d'absorption de nano-objets luminescents revêt également un intérêt majeur.

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés principalement aux méthodes expérimentales permettant d'utiliser et d'accéder aux propriétés d'absorption de divers nano-objets. Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les propriétés physiques de divers nano-objets luminescents et non luminescents que j'ai utilisés lors de mon travail

de thèse (section I.1). Différentes méthodes de détection permettant de réaliser des études optiques sur ces objets seront décrites dans la section I.2. Enfin, nous décrivons différentes applications pour lesquelles la détermination des propriétés optiques de nano-objets individuels est essentielle (section I.3).

I.1. Propriétés optiques de quelques nano-objets

I.1.1. Nano-objets luminescents

I.1.1.a. Principe de la fluorescence

Le processus de luminescence d'un nano-objet peut être décrit schématiquement grâce à un système à trois niveaux (Figure I-1). Cette approche très générale permet d'appréhender la photophysique d'une grande variété de nano-objets luminescents (molécules fluorescentes, nanocristaux semiconducteurs, nanotubes de carbone monoparois ...). Avant l'excitation, la configuration électronique du système est dans son état fondamental $|f\rangle$. Après absorption d'un photon du faisceau d'excitation, le système est promu dans un état excité $|e'\rangle$. Le nano-objet ainsi excité relaxe alors rapidement vers le premier niveau excité le plus bas $|e\rangle$. À partir de cet état, le système retourne vers son état fondamental $|f\rangle$ soit en émettant un photon de fluorescence (recombinaison radiative), soit par des processus non radiatifs. Le photon de fluorescence a une énergie plus faible que celui utilisé pour l'excitation, il peut donc être séparé spectralement à l'aide de filtres.

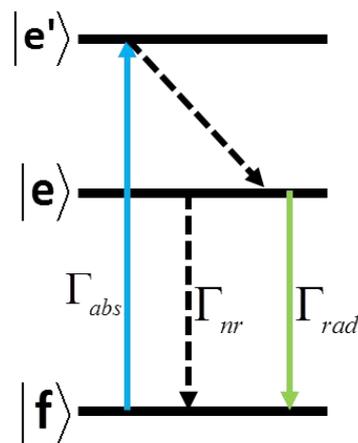


Figure I-1 : Diagramme d'énergie schématisant un nano-objet individuel luminescent. Γ_{abs} est le taux d'absorption, Γ_{nr} est le taux de désexcitation non radiative et Γ_{rad} est le taux de désexcitation radiative.

I.1.1.b. Fluorophores organiques

Les fluorophores organiques ou molécules de colorants sont des molécules organiques synthétisées (taille de l'ordre du nanomètre). Leurs propriétés optiques sont déterminées par la conjugaison d'électrons au niveau de la molécule. Ces molécules sont constituées de doubles liaisons alternées dont les électrons peuvent se délocaliser sur l'espace occupé à l'intérieur de la molécule. Dans un modèle simple, on pourrait considérer que les électrons composants ces doubles liaisons se déplacent librement à l'intérieur d'une boîte

dont la largeur est celle de la zone occupée par les doubles liaisons conjuguées. Ainsi, comme pour un puits de potentiel, l'énergie de transition entre l'état fondamental et les niveaux excités augmente lorsque la largeur de la boîte diminue.

Parmi les fluorophores organiques les plus communément utilisés, on peut citer la fluorescéine, les cyanines (Cy3 et Cy5, Figure I-2) ou encore les Alexa (MOLECULAR PROBES) qui sont composés d'un nombre plus ou moins grand de cycles benzéniques (cela détermine leurs longueurs d'onde de résonance).

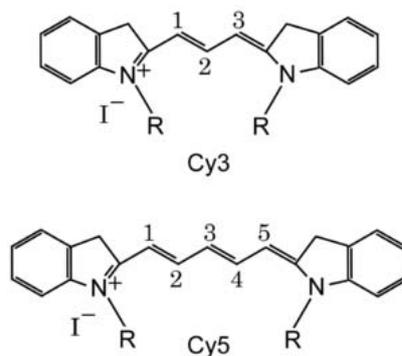


Figure I-2 : Molécules de cyanines : Cy3 et Cy5. L'alternance de doubles liaisons permet une délocalisation des électrons à l'origine de la luminescence dans le visible.

Le signal de fluorescence des fluorophores organiques est limité car, pour de fortes intensités d'excitation, un régime de saturation peut être atteint lorsque le taux d'absorption excède le taux de relaxation de l'état $|e\rangle$ (lié à la durée de vie de la luminescence, de l'ordre de la nanoseconde). De plus, les taux de transition vers l'état triplet de plus basse énergie peuvent être considérables et ainsi réduire le taux de fluorescence de la molécule. Enfin, après quelques cycles d'absorption-émission, le colorant se dégrade et se converti en une espèce non luminescence. Ce phénomène, appelé photoblanchiment, constitue la principale limitation des fluorophores organiques.

Les premières expériences de détection optique et de spectroscopie de molécules fluorescentes individuelles ont été effectuées dans des matrices solides à très basses température [12-14]. Des molécules de pentacène ont été immobilisées dans une matrice de p-terphenyl à faible concentration. Du fait des contraintes et des imperfections du milieu hôte, les raies d'absorption optiques de différentes molécules de pentacène sont distinctes. Un faisceau laser de largeur de bande étroite peut alors être accordé de manière à être résonnant avec une seule molécule fluorescente. Une telle sélection spectrale permet d'isoler 1 molécule parmi 10000 dans un volume de détection et a donné lieu aux premières mesures sur molécules uniques.

Il est également possible de détecter des molécules individuelles *via* la fluorescence à température ambiante [15]. Pour ce faire, l'échantillon étudié doit être fortement dilué de manière à résoudre optiquement les différentes molécules. Le développement des objectifs de microscope à grande ouverture numérique et la très haute sensibilité des détecteurs CCD rend cette détection routinière dans de nombreux laboratoires. Des développements récents en microscopie de super-résolution de fluorescence portent sur la détection de molécules individuelles [16].

La faible section efficace d'absorption des molécules fluorescentes ($< 5 \text{ \AA}^2$) rend en revanche la détection par l'absorption très difficile. Le signal d'absorption de ces molécules peut notamment être masqué par les fluctuations de signal liées à la diffusion de la lumière à la surface de l'échantillon. Ce n'est que récemment que des molécules uniques ont pu être détectées par l'absorption à température ambiante [10, 17] dans des conditions expérimentales optimisées. La détection de molécules individuelles *via* l'absorption constitue encore un défi.

I.1.1.c. Nanocristaux semiconducteurs

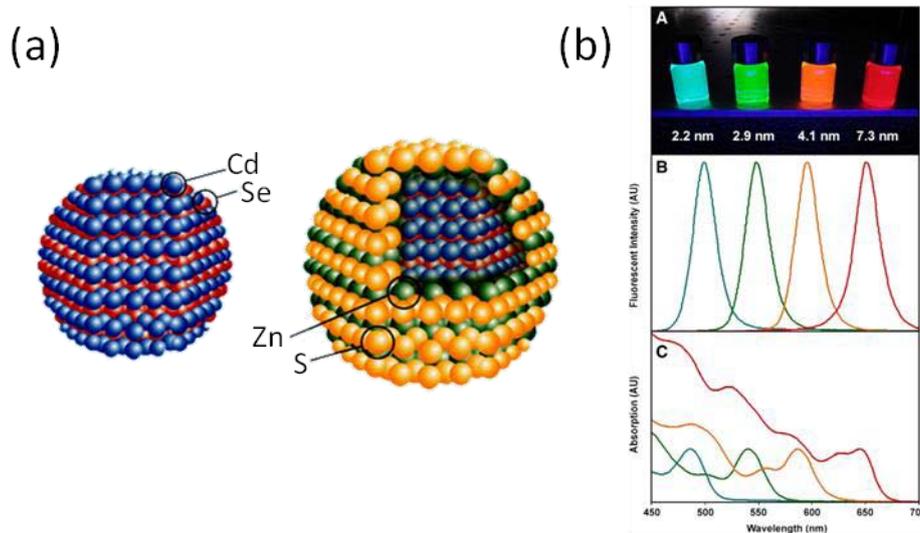


Figure I-3 : (a) Vue schématique d'un nanocristal de CdSe. (b) Influence de la taille des nanocristaux CdSe sur les propriétés optiques. Les spectres d'absorption et de luminescence sont présentés, les différentes courbes correspondent aux 4 solutions présentées sur la photo. On note qu'il est possible d'exciter simultanément des nanocristaux de tailles différentes avec un même laser bleu d'excitation. Cette figure est adaptée de la référence [18].

Depuis les premières synthèses réalisées au début des années 1990 [19], les nanocristaux semiconducteurs colloïdaux suscitent un intérêt considérable à cause de leurs propriétés optiques remarquables. En effet, comme pour les structures massives semiconductrices, l'absorption par un nano-cristal semiconducteur d'un ou plusieurs photons est susceptible de former des paires électron/trou qui peuvent se recombiner radiativement avec un rendement proche de 1 [20]. Les nanocristaux sont caractérisés par un large spectre d'absorption associé à une raie d'émission étroite dont la position est directement fonction de la taille (Figure I-3(b)).

La synthèse chimique permet aujourd'hui un contrôle très efficace de la taille et de la forme des nanocristaux obtenus [21]. Les nanocristaux sont constitués d'un cœur (CdSe par exemple) et d'une coquille (ex : ZnS) comme présenté sur la Figure I-3(a). Lors de leur synthèse, on laisse croître le cœur du nanocristal jusqu'à la taille souhaitée (quelques nanomètres). En l'état, leur fluorescence n'est pas très efficace car les pièges formés par des états surface du cœur favorisent les processus de recombinaison non radiatifs des paires électron/trou formées (le rendement de fluorescence est de l'ordre de 10%). Pour supprimer efficacement et durablement ces pièges, on dépose sur la surface du cœur une à deux monocouches d'un semiconducteur de paramètre de maille similaire mais de plus

grande bande interdite [22]. Les profils des potentiels électroniques des bandes de valence et de conduction d'un nanocristal CdSe/ZnS sont présentés sur la Figure I-4. La coquille constitue une barrière tunnel qui sépare les électrons et les trous du cœur de la surface externe de la coquille et limite ainsi les effets du milieu extérieur sur les porteurs confinés dans le cœur du nanocristal. Le rendement de fluorescence atteint alors 98% [20].

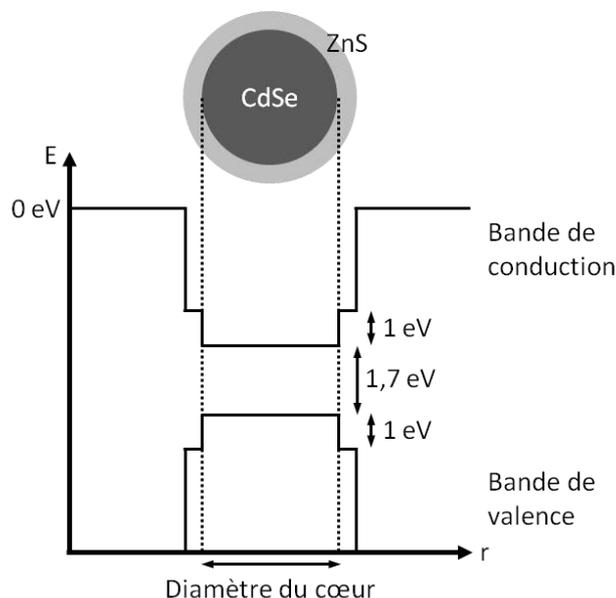


Figure I-4 : Profil des potentiels électroniques d'un nanocristal semiconducteur. Un nanocristal semiconducteur est constitué d'un cœur (ici CdSe) dont le gap entre les bandes de conduction et de valence est de 1,7 eV et d'une coquille semiconductrice de paramètre de maille similaire mais de plus grand gap (pour ZnS, 3,7 eV).

Si les nanocristaux semiconducteurs bénéficient d'une meilleure résistance au photoblanchiment que les molécules fluorescentes, ces nano-objets présentent un autre comportement photophysique caractéristique : le clignotement, ou *blinking*. La Figure I-5 présente la trace temporelle du signal de luminescence issu d'un nanocristal semiconducteur individuel. La section efficace d'absorption des nanocristaux CdSe/ZnS est de l'ordre de 10 \AA^2 , il est possible de les détecter via l'absorption avec les systèmes les plus performants [7, 23].

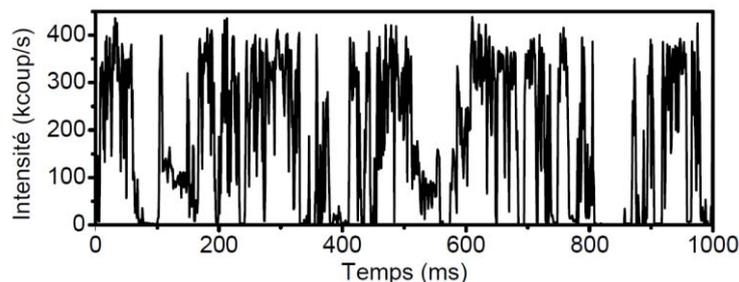


Figure I-5 : Clignotement d'un nanocristal semiconducteur

Les molécules fluorescentes ainsi que les nanocristaux semiconducteurs sont très largement utilisés pour la détection de nano-objet individuels notamment pour des applications de suivi de molécules individuelles dans les échantillons biologiques [24, 25]. Néanmoins, leurs propriétés photophysiques limitent ces études notamment aux

temps longs. Dans ce contexte, le développement de nouvelles sondes non basées sur la luminescence revêt un grand intérêt. Nous nous intéresserons par la suite à deux types de nano-objets en particuliers : les nanoparticules métalliques et les nanotubes de carbone (semiconducteurs et métalliques).

I.1.2. Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés optiques tout à fait intéressantes, notamment une résonance dans le domaine visible. De plus, la synthèse de ces objets est bien maîtrisée, il est donc possible de disposer d'échantillons de nanoparticules de diamètre connu avec une faible dispersion en taille. Ces nano-objets constituent un système modèle pour les méthodes de détection *via* l'absorption. En première approximation, leurs propriétés optiques peuvent être décrites dans le cadre de l'approximation dipolaire.

I.1.2.a. Réponse d'une nanoparticule métallique soumise à un champ électromagnétique dans l'approximation dipolaire

Considérons une nanoparticule (NP) métallique de diamètre d de l'ordre de 10 nm soumise à un champ électromagnétique \vec{E} polarisé rectilignement. La longueur d'onde du champ électromagnétique étant supérieure à d , nous pouvons considérer ce champ comme statique à l'échelle de la nanoparticule. La nanoparticule de volume $V = \frac{\pi d^3}{6}$, de permittivité diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$ est insérée dans une matrice diélectrique solide de permittivité diélectrique relative ϵ_m .

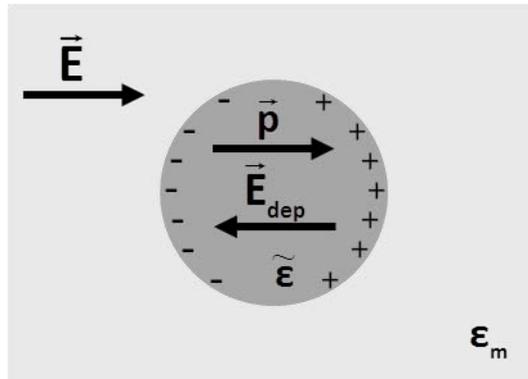


Figure I-6 : Nanoparticules d'or de permittivité diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$ insérée dans une matrice diélectrique de permittivité diélectrique relative ϵ_m . Le champ électrique \vec{E} crée un moment dipolaire \vec{p} à l'intérieur de la nanoparticule à l'origine du champ dépolarisant \vec{E}_{dep} .

Le champ électrique appliqué \vec{E} polarise la nanoparticule en induisant un moment dipolaire \vec{p} proportionnel à \vec{E} . La réponse de la nanoparticule au champ \vec{E} est caractérisée par la polarisabilité complexe $\tilde{\alpha}$:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \tilde{\alpha} \vec{E} \quad [\text{I-1}]$$

A son tour, le moment dipolaire \vec{p} crée un champ dépolarisant \vec{E}_{dep} qui s'oppose à \vec{E} (Figure I-6) :

$$\vec{E}_{dep} = -\frac{\vec{p}}{3V\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad [\text{I-2}]$$

Le champ à l'intérieur de la nanoparticule \vec{E}_{int} est la somme du champ appliqué et du champ dépolarisant :

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} + \vec{E}_{dep} \quad [\text{I-3}]$$

\vec{E}_{int} s'exprime en fonction de \vec{E} grâce à la relation de continuité à l'interface de la nanoparticule métal-matrice et aux conditions aux limites [26]:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} \vec{E} \quad [\text{I-4}]$$

Ainsi la polarisabilité de la nanoparticule s'écrit :

$$\tilde{\alpha} = 3V \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} \quad [\text{I-5}]$$

Les sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction sont respectivement définies comme :

$$\sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0} \quad [\text{I-6}]$$

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad [\text{I-7}]$$

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0} \quad [\text{I-8}]$$

où W_{abs} et W_{diff} sont respectivement les puissances absorbée et diffusée et I_0 l'intensité du faisceau incident.

La section efficace de diffusion varie comme le carré de l'amplitude du champ diffusé, elle-même proportionnelle à l'amplitude du dipôle induit \vec{p} de la nanoparticule [26] :

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\tilde{\alpha}|^2 \quad [\text{I-9}]$$

où k est le vecteur d'onde dans le milieu considéré.

L'expression de σ_{ext} est donnée par [26]:

$$\sigma_{ext} = k \operatorname{Im}\{\tilde{\alpha}\} \quad [\text{I-10}]$$

Nous obtenons finalement :

$$\sigma_{ext} = 3V\epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad [\text{I-11}]$$

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \epsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad [\text{I-12}]$$

où ω est la pulsation de l'onde et c la célérité de la lumière dans le vide. La section efficace d'absorption est déterminée indirectement grâce à la section efficace d'extinction.

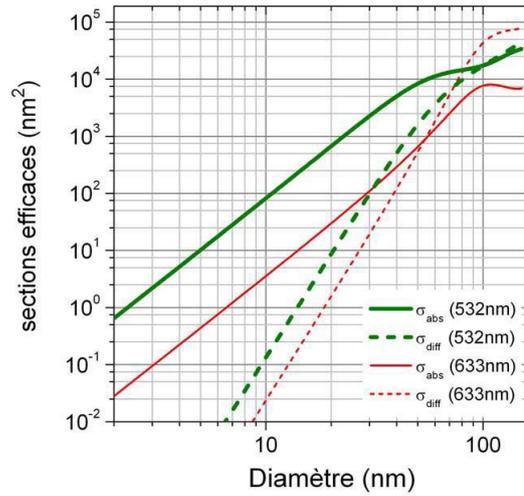


Figure I-7 : Evolution des sections efficaces d'absorption et de diffusion de nanoparticules d'or dans l'eau pour deux longueurs d'onde en fonction du diamètre. Ce calcul est effectué d'après la théorie de Mie qui sera décrite au chapitre 3 (p. 85) de cette thèse.

Pour de petites nanoparticules, la section efficace d'absorption est proportionnelle au dipôle induit (lui-même proportionnel au nombre d'électrons) et donc à V alors que la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du dipôle induit et donc à V^2 . L'absorption domine alors la diffusion. Les nanoparticules d'or de 10 nm, par exemple, présentent une section efficace d'absorption 3 ordres de grandeur supérieure à leur section efficace de diffusion à 532 nm (Figure I-7).

Nous allons à présent tenir compte de la dépendance en pulsation de la quantité $\tilde{\epsilon}$ dans l'équation [I-4] afin de montrer que \vec{E}_{int} peut être exalté.

I.1.2.b. Résonance plasmon de surface

Lors de l'excitation des électrons de conduction engendrée par l'interaction avec un champ électromagnétique extérieur, il existe parfois une condition de résonance. En effet, les constantes diélectriques dépendent de la longueur d'onde employée. D'après l'équation [I-4], l'exaltation du champ extérieur de la nanoparticule est susceptible d'être résonnante à condition qu'il existe une pulsation ω_R qui minimise le module du dénominateur $|\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m|$. Cette condition peut être satisfaite dans les métaux pour

lesquels la partie réelle de la constante diélectrique ϵ_1 est négative dans le domaine optique.

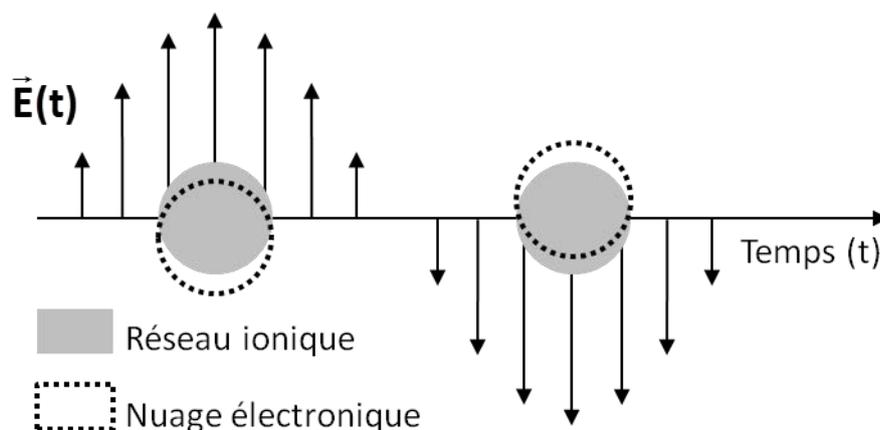


Figure I-8 : Principe de la résonance plasmon de surface dans l'approximation quasi-statique. Le champ électrique $\vec{E}(t)$ crée une accumulation de charges électriques négatives d'un côté de la nanoparticule et positive de l'autre côté. A la résonance, le centre de masse du nuage électronique se déplace à la même fréquence que le champ appliqué.

Au voisinage de ω_R , le confinement diélectrique conduit à une résonance dans le spectre d'absorption et de diffusion d'une particule métallique ([I-11] et [I-12]) : c'est le phénomène de *résonance plasmon de surface* (RPS). D'un point de vue classique, le champ extérieur exerce une force sur les électrons qui constituent la nanoparticule métallique. Le champ polarise donc le cortège électronique en créant une accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule (et donc de charges positives de l'autre côté). L'interaction entre cette densité de charge surfacique et le réseau ionique chargé positivement (dans et en dehors de la nanoparticule) se traduit par une force de rappel. À résonance, le centre de masse du nuage électronique oscille à la fréquence du champ appliqué autour de sa position d'équilibre (Figure I-8). En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ dont l'intensité, proportionnelle à σ_{diff} , est maximale à ω_R .

La résonance plasmon de surface dépend de la nature du métal, de la permittivité diélectrique du milieu hôte [27] mais également de la taille des nanoparticules (Figure I-9). Pour des nanoparticules de diamètre important ($d \geq 60 \text{ nm}$), la RPS se déplace vers le rouge lorsque la taille des nanoparticules augmente. La largeur de la résonance augmente car les effets radiatifs sont importants (l'amortissement radiatif élargit la RPS). Lorsque la taille des nanoparticules diminue (de 60 à 20 nm environ), la RPS se déplace vers le bleu et sa largeur reste constante. Pour des diamètres inférieurs à 20 nm, la position de la RPS se fixe vers 520 nm (pour les nanoparticules d'or dans l'eau) tandis que sa largeur augmente car la taille des objets devient inférieure au libre parcours moyen des électrons [8], la diffusion des électrons à la surface de la nanoparticule induit alors un déphasage.

La section efficace d'absorption d'une nanoparticule d'or de 10 nm à sa RPS est de l'ordre de 50 nm² (Figure I-9), deux ordres de grandeur supérieure à celle des nanocristaux semiconducteurs. Il est possible de détecter des nanoparticules d'or de

diamètre inférieur à 2 nm via l'absorption [7], nous décrivons les méthodes qui permettent cette détection dans la suite de ce chapitre. Le rendement de luminescence des nanoparticules d'or est très faible (de l'ordre de 10^{-6}) [28] mais leur importante section efficace d'absorption en fait des objets détectables en microscopie de fluorescence à l'échelle de la molécule individuelle, des nanoparticules d'or de 5 nm peuvent être détectées *via* leur signal de fluorescence [29].

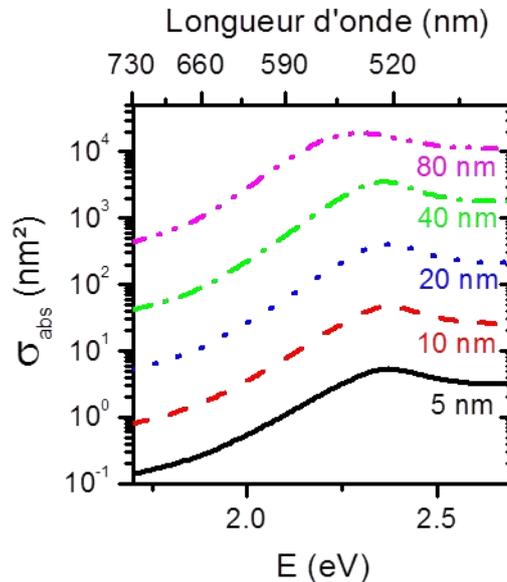


Figure 1-9 : Sections efficaces d'absorption de nanoparticules d'or insérées dans l'eau en fonction de la taille et de la longueur d'onde d'excitation. Quand la taille augmente, la section efficace augmente. Ce calcul est effectué d'après la théorie de Mie qui sera décrite au chapitre 3 (p.85) de cette thèse.

I.1.3. Nanotubes de carbone monoparois

Un nanotube de carbone monoparois (*Single Walled carbon NanoTube*, SWNTs) est formé d'un unique feuillet de graphène replié sur lui-même et formant un tube. Les diamètres des nanotubes peuvent varier entre 0,4 et 10 nm tandis que leurs longueurs peuvent atteindre le millimètre. Ainsi, leurs rapports d'aspect peuvent atteindre 10^6 , cela en fait des systèmes unidimensionnels quasi-idéaux. Leurs propriétés optiques les rendent particulièrement attractifs pour de nombreuses applications.

I.1.3.a. Propriétés structurelles

Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réel

La structure des nanotubes de carbone peut être décrite à partir de celle du graphène. Un feuillet de graphite est un pavage hexagonal à deux dimensions d'atomes de carbone

de côté $a_{C-C} = 0,142$ nm. Le réseau de Bravais du graphène est défini par deux vecteurs directeurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ¹ (représentés sur la Figure I-10).

La maille élémentaire du réseau contient deux atomes. Le nanotube « déroulé » présenté sur la Figure I-10 est obtenu en repliant la feuille de graphite de façon à faire coïncider deux sites cristallographiques équivalents liés par le vecteur chiral \vec{C} . Dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) , il s'écrit :

$$\vec{C} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad [\text{I-13}]$$

Les entiers n et m sont les indices chiraux du nanotube. Ils caractérisent sa structure et sont utilisés pour définir la nomenclature. La Figure I-10 présente le principe de formation d'un nanotube (6,4) à partir d'un feuillet de graphite. Selon les valeurs de n et m , trois types d'enroulements de SWNTs peuvent être décrits : les nanotubes *chaises* (n, n) , les nanotube *zig-zag* $(n, 0)$ et les nanotubes *chiraux* (n, m) .

La circonférence du nanotube correspond à la norme de son vecteur chiral. Ainsi, son diamètre est :

$$d_t = |\vec{C}| / \pi = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad [\text{I-14}]$$

où $a_0 = |\vec{a}_1|$.

Le vecteur translation \vec{T} est le vecteur élémentaire du nanotube de carbone 1D dans la direction orthogonale au vecteur chiral (donc parallèle à l'axe du nanotube). Il permet de définir la maille élémentaire du nanotube et joint les deux premiers sites équivalents dans le réseau réel. Ses coordonnées sont (t_1, t_2) dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) . D'après la définition de \vec{T} , t_1 et t_2 n'ont pas de diviseur commun, on obtient :

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad [\text{I-15}]$$

$$\text{Avec } t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \text{ et } t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$$

où d_R est le plus grand diviseur commun (PGCD) de $2m + n$ et $2n + m$. Le nombre d'atomes de carbone n_C contenus dans la cellule élémentaire est de double du nombre d'hexagones de graphite N qu'elle contient :

$$n_C = 2N = 2 \frac{|\vec{C} \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad [\text{I-16}]$$

¹ Dans la base orthogonale, les deux vecteurs primitifs s'écrivent : $\vec{a}_1 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)$ et $\vec{a}_2 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$ avec $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = 0,246$ nm

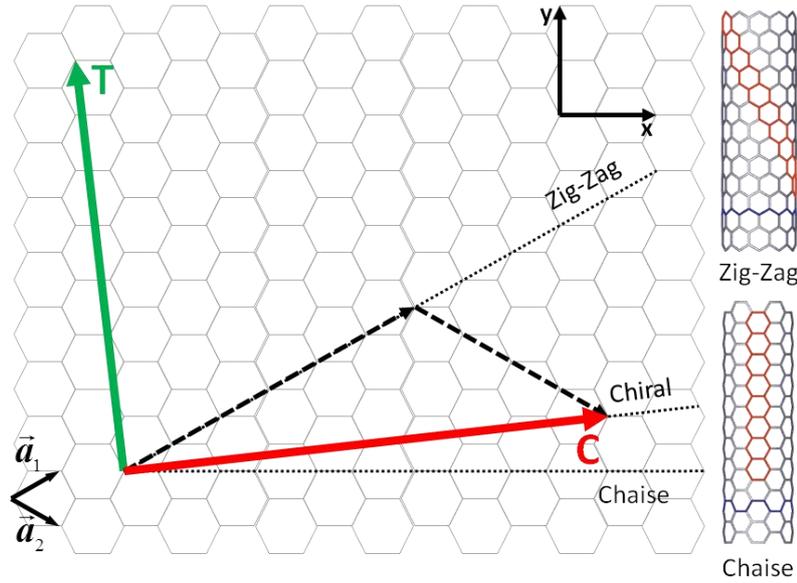


Figure I-10 : Structure d'une feuille de graphite 2D. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base. La cellule élémentaire d'un nanotube (6,4), déterminée par les vecteurs \vec{C} et \vec{T} est représentée. Le vecteur \vec{T} définit l'axe du nanotube. Les motifs caractéristiques des structures chaise et zig-zag sont représentés.

Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque

Nous avons défini la cellule élémentaire du nanotube dans l'espace réel avec les vecteurs \vec{C} et \vec{T} , Nous pouvons faire de même dans l'espace réciproque du graphène avec les vecteurs \vec{K}_1 et \vec{K}_2 du nanotube. Ces vecteurs peuvent être exprimés à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{C} \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi, & \vec{C} \cdot \vec{K}_2 &= 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0 \end{aligned} \quad [\text{I-17}]$$

Nous obtenons les expressions suivantes [30]:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad [\text{I-18}]$$

où \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque. Dans le réseau réciproque, la zone de Brillouin du nanotube peut donc être définie comme la maille élémentaire dont les vecteurs directeurs sont \vec{K}_1 et \vec{K}_2 . Le vecteur $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ est un vecteur du réseau réciproque du graphite. Par conséquent, deux vecteurs qui diffèrent de $N\vec{K}_1$ sont équivalents. En revanche, comme t_1 et t_2 n'ont pas de diviseur commun, aucun des vecteurs $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 0, \dots, N - 1$) n'est un vecteur du réseau réciproque.

Dans la direction transverse, le repliement du nanotube impose des conditions aux limites périodiques. La composante du vecteur d'onde dans la direction de \vec{K}_1 notée k_{\perp} est donc quantifiée et il vient :

$$k_{\perp} = \frac{2\pi\mu}{|\vec{C}|} = \mu|\vec{K}_1|, \quad \mu = 0, \dots, N-1 \quad [\text{I-19}]$$

De la même manière k_{\parallel} est la composante du vecteur d'onde dans la direction donnée par \vec{K}_2 . Les conditions aux limites périodiques dans la direction parallèle à l'axe du nanotube donnent la condition suivante sur k_{\parallel} :

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi\nu}{M|\vec{T}|} = \frac{|\vec{K}_2|\nu}{M}, \quad \nu = 0, \dots, M(N-1) \quad [\text{I-20}]$$

Ici, on considère que le nanotube est de longueur infinie. Ainsi, k_{\parallel} varie continûment dans la direction donnée par \vec{K}_2 :

$$\vec{k}_{\parallel} = \frac{k\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}, \quad k \in [-\pi/|\vec{T}|, \pi/|\vec{T}|] \quad [\text{I-21}]$$

La Figure I-11(a) présente la zone de Brillouin d'un nanotube superposée à celle du graphène. Elle peut être vue comme des lignes parallèles tracées dans la première zone de Brillouin du graphène comme présenté sur la figure Figure I-11(b).

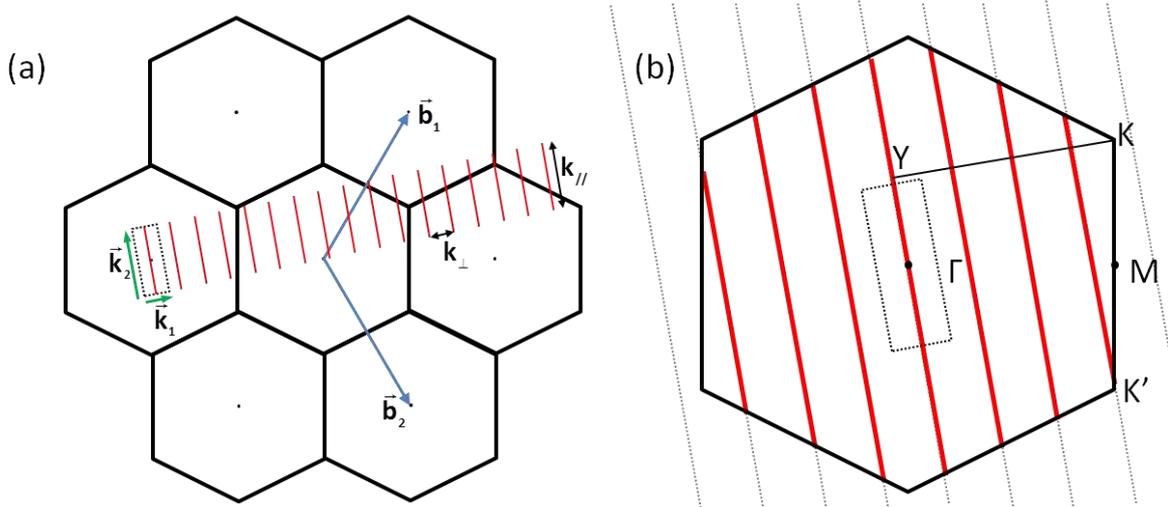


Figure I-11 : (a) Réseau réciproque du graphène. Sa première zone de Brillouin correspond à un hexagone. La cellule élémentaire d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque est déterminée par les vecteurs \vec{K}_1 et \vec{K}_2 . La première zone de Brillouin d'un nanotube est représentée par les traits rouges. (b) La zone de Brillouin d'un nanotube peut être vue comme des lignes parallèles dans la zone de Brillouin du graphène.

I.1.3.b. Structure électronique

Structure de bandes des nanotubes

Dans l'approximation des liaisons fortes, la structure de bandes et les propriétés électroniques d'un nanotube monoparoie sont directement issues de la structure de bandes du graphite, en tenant compte de la quantification du vecteur d'onde transverse. La dispersion $E_{g2D}(\vec{k})$ des bandes correspondant aux électrons π du graphite est représentée sur la Figure I-12. Au voisinage des points K de la zone de Brillouin (voir Figure I-11

(b)), les bandes π et π^* se croisent en $E_{g2D} = 0$. Le graphite est donc un semimétal (ou semiconducteur à gap nul). La dispersion des bandes d'énergie de valence et de conduction issue de la quantification du vecteur d'onde transverse s'obtient en effectuant des coupes dans la dispersion de la feuille de graphite le long des N segments définis par : $\vec{k}_\mu = \vec{k}_\parallel + \mu\vec{K}_1$. Ces segments sont tracés en rouge sur la Figure I-11. C'est la méthode de « repliement des bandes » ou « zone folding ».

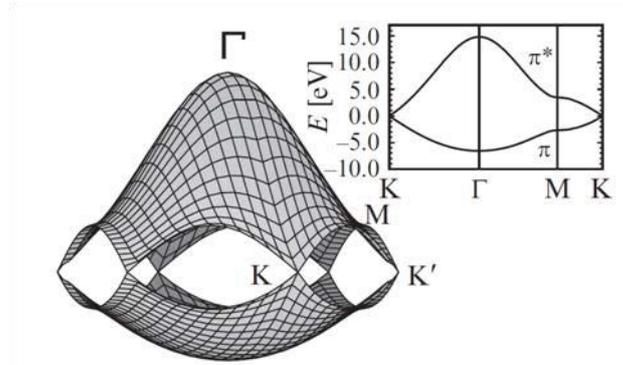


Figure I-12 : Représentation 3D de la courbe de dispersion du graphène. Cette figure est extraite de la référence [31]

Nanotubes métalliques et nanotubes semiconducteurs

La méthode de repliement des bandes nous permet de déterminer la nature semiconductrice ou métallique des nanotubes de carbone. En règle générale, on s'attend à ce qu'un matériau soit ou bien semiconducteur ou bien métallique mais pour les nanotubes de carbone un tiers des chiralités sont métalliques tandis que les autres sont semiconductrices. La nature d'un nanotube de carbone dépend directement de la position des lignes de coupe par rapport aux points remarquables de la zone de Brillouin du graphène. Ainsi, lorsque l'une de ces lignes passe par le point K de la zone de Brillouin du graphite 2D, le nanotube est métallique. Dans le cas contraire il y a ouverture d'un « gap » et le nanotube est semiconducteur.

Il est possible de déterminer la structure d'un nanotube à l'aide d'un critère simple. En considérant la Figure I-11(b) il apparaît clairement qu'un nanotube est métallique à condition que la distance YK soit un multiple de $|\vec{K}_1|$. Nous pouvons montrer que :

$$YK = \frac{2n + m}{3} |\vec{K}_1| \quad [\text{I-22}]$$

Par conséquent, un nanotube (n, m) est métallique si $2n + m$ est un multiple de 3, ou, de manière équivalente, si $n - m$ est un multiple de 3. Il sera semiconducteur dans tous les autres cas.

Densité d'états

Van Hove a montré que la densité d'états électroniques dans un cristal présente des singularités aux points de haute symétrie [31]. Le profil de ces singularités dépend des dimensions du système. Ainsi, pour les objets unidimensionnels avec une relation de

dispersion parabolique tels que les nanotubes de carbone monoparois, la densité d'états dans chaque bande d'énergie varie en $1/\sqrt{E}$ au voisinage du point K.

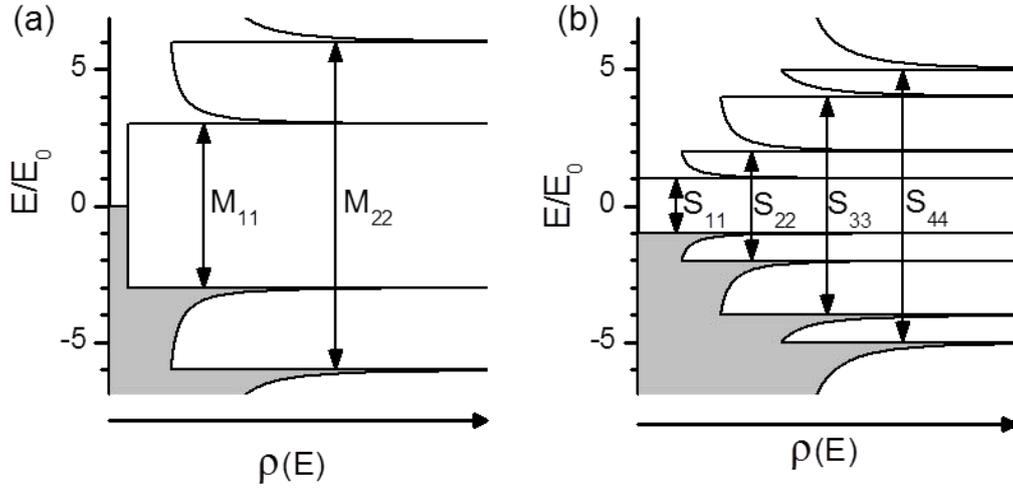


Figure I-13 : Densités d'états électroniques d'un nanotube de carbone (a) métallique (6,6), (b) et semiconducteur (6,4). Les énergies sont exprimées en unités de $E_0 = \frac{\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d_t}$. Les transitions optiques permises M_{ii} et S_{ii} sont indiquées.

Les travaux de Mintmire [32] ont permis de donner une formule universelle pour l'expression de la densité d'états d'un nanotube au voisinage de l'énergie de Fermi. Elle est alors exprimée en fonction du diamètre du nanotube :

$$\rho(E) = \frac{2a_0}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_{\mu} g(E, E_{\mu}) \quad [\text{I-23}]$$

où γ_0 est l'énergie d'interaction entre plus proches atomes de carbone voisins et :

$$|E_{\mu}| = |2n + m - 3\mu| \gamma_0 \frac{a_0}{\sqrt{3}d_t} = E_0 |2n + m - 3\mu| \quad [\text{I-24}]$$

et :

$$g(E, E_{\mu}) = \begin{cases} |E| / \sqrt{E^2 - E_{\mu}^2} & , |E| > E_{\mu} \\ 0 & , |E| < E_{\mu} \end{cases} \quad [\text{I-25}]$$

Cette expression fait apparaître des résonances au voisinage desquelles la densité d'états varie en $1/\sqrt{E}$. Pour un nanotube métallique, il existe une valeur μ telle que $E_{\mu} = 0$, et donc $g = 1$. Il n'y a donc pas de bande interdite et la densité d'états ne s'annule jamais. Dans le cas d'un nanotube semiconducteur, il existe une bande interdite séparant les deux premières singularités de Van Hove. En unités de E_0 , les singularités de Van Hove se situent à $E/E_0 = 1, 2, 4, 5, \dots$ pour les nanotubes semiconducteurs et $E/E_0 = 3, 6, 9 \dots$ pour les nanotubes métalliques. Les densités d'états de nanotubes métalliques et semiconducteurs sont présentées sur la Figure I-13.

I.1.3.c. Transitions optiques

Modèle à un électron

Dans l'approximation des liaisons fortes, les règles de sélection se déduisent du calcul de l'élément de matrice correspondant aux différentes transitions. Ces règles dépendent de la polarisation du champ électrique incident par rapport à l'axe du nanotube [30]. Néanmoins, la force de la transition ne dépend pas uniquement des règles de sélection mais aussi de la force d'oscillateur². Les transitions les plus probables ont lieu lorsque la polarisation du champ incident est parallèle à l'axe du nanotube. Dans ces conditions, les transitions autorisées ont lieu entre les singularités de Van Hove symétriques E_μ et $E_{-\mu}$. Ces résonances optiques dépendent de la nature du nanotube. Pour les nanotubes métalliques (resp. semiconducteurs) les transitions sont notées M_{ii} (resp. S_{ii}) où i correspond à la i ème singularité de Van Hove. L'énergie d'une transition S_{ii} est

$$S_{ii} = \frac{6\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d_t} p(i), \quad p = \{1,2,4,5,7, \dots\} \quad [\text{I-26}]$$

Pour une transition M_{ii} , cette énergie est :

$$M_{ii} = \frac{18\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d_t} i, \quad i \in \mathbb{Z} \quad [\text{I-27}]$$

Pour une même valeur de d_t , les transitions métalliques sont donc 3 fois plus élevées que les transitions semiconductrices. Cette différence est illustrée graphiquement sur la Figure I-13.

Effets excitoniques

Le modèle développé précédemment dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes donne une description des tendances générales et permet une vision semi-quantitative des énergies de transitions mises en œuvres dans les SWNTs. Cependant, des expériences ont montré des contradictions avec le modèle à un électron. En 2002, les groupes de B. Weisman et R. Smalley [2, 33] ont réalisé la première détection optique de SWNTs individuels par la luminescence et ils ont observé que le rapport entre les énergies de transition E_{22} et E_{11} était systématiquement inférieur au rapport prédit par le modèle à un électron issu du calcul dans l'approximation des liaisons fortes [34-36]. Ces observations ont été attribuées, entre 2002 et 2005, aux effets excitoniques qui avaient été prédits théoriquement en 1997 [37].

En effet, du fait du confinement unidimensionnel dans les SWNTs, les effets d'écrantage de l'interaction coulombienne sont réduits. Ainsi, électrons et trous ne sont pas décorrelés et il est nécessaire d'introduire la notion d'exciton. Un exciton est une quasi-particule constituée d'un électron et d'un trou liés par l'interaction coulombienne. L'exciton est caractérisé par son énergie de liaison (E_b).

² Grandeur sans dimension liée à la probabilité de transition.

En 2005, des mesures d'excitation de la photoluminescence à deux photons ont permis de démontrer expérimentalement l'existence d'excitons dans les nanotubes semiconducteurs [3, 38]. Ces mesures montrent que l'énergie de liaison est de l'ordre de 400 meV soit un tiers du gap calculé dans le modèle à un électron. Les effets excitoniques sont donc très forts dans les nanotubes semiconducteurs. Plus tard, l'énergie de liaison des excitons dans les nanotubes métalliques a été mesurée grâce à une technique de spectroscopie d'absorption directe sur nanotube individuel (voir section I.2.3.b), elle est de l'ordre de 50 meV [39]. Ainsi, malgré les effets d'écrantage, les énergies de liaison des excitons restent significatives dans les nanotubes métalliques.

En prenant en compte l'interaction électron-trou les positions des transitions optiques ne correspondent plus aux singularités de Van Hove. Chaque transition interbande S_{ii} est constituée d'une série d'états excitoniques situés en dessous d'un continuum correspondant à une singularité de Van Hove donnée. La structure de bande des quatre états excitoniques singulets de plus basses énergies est représentée sur la Figure I-14. Pour chacun de ces quatre états excitoniques des états triplets de plus basse énergie leurs sont associés. Sur ces 16 états, un seul est optiquement actif.

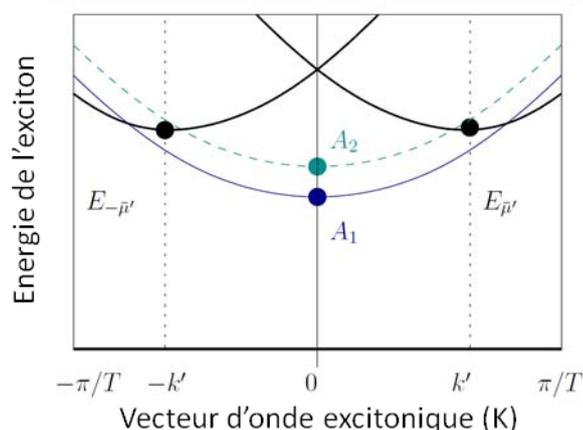


Figure I-14 : Diagramme de bandes des quatre états de plus basse énergie dans le modèle excitonique. La ligne en pointillés correspond à l'état optiquement actif. Les lignes noires correspondent aux bandes de phonons.

Photoluminescence et identification de la chiralité

La photoluminescence est particulièrement adaptée pour identifier la chiralité des nanotubes semiconducteurs. On a montré précédemment que les énergies des transitions optiques des nanotubes sont en effet directement reliées à leurs indices chiraux, ainsi des expériences combinant la spectroscopie Raman résonnante et la photoluminescence ont permis d'identifier les chiralités de nanotubes présentes dans des solutions et de dresser des tables des énergies de transitions pour les différentes chiralités [33]. Notons que la position exacte des transitions optiques dépend de l'environnement du nanotube (surfactant [40], présence d'eau à l'intérieur [41]...)

I.1.3.d. Méthodes de synthèse et de préparation d'échantillons de nanotubes monoparois luminescents.

Depuis la première observation des nanotubes de carbone en 1991 par Iijima [1], différentes méthodes de synthèse ont été mises au point. Ces processus de fabrication peuvent être divisés en deux catégories, les méthodes physiques et chimiques. Les méthodes physiques, méthode d'arc électrique et d'ablation laser utilisent du graphite vaporisé par un plasma ou un laser pulsé intense. Les procédures chimiques, méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et croissance catalytique continue en phase gazeuse (HiPco), utilisent du carbone sous forme gazeuse pour former des nanotubes à partir d'un substrat ou sous forme de vapeur respectivement. La référence [42] présente une revue des différentes méthodes de synthèse.

La méthode HiPco permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 70% de nanotubes monoparois et les échantillons sont très purs puisqu'ils ne contiennent que très peu de carbone amorphe. La principale impureté présente dans les nanotubes HiPco est le fer utilisé comme catalyseur pour cette synthèse. Cette méthode permet d'obtenir des nanotubes de diamètre inférieur à 1 nm et de longueurs de quelques μm avec très peu de défauts. C'est donc la méthode de choix pour les études optiques [43]. Pour le travail présenté aux chapitres 4 et 5 de cette thèse nous avons utilisés des nanotubes HiPco synthétisés à l'université de Rice (USA).

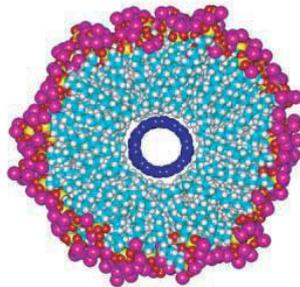


Figure I-15 : Représentation en coupe transverse d'un nanotube de carbone inséré dans une micelle cylindrique de SDS. Cette figure est adaptée de la référence [2].

A l'issue de leur synthèse les nanotubes sont généralement organisés en cordes ou en plus petits fagots au sein desquels ils sont liés par les interactions de Van der Waals. Pour observer leur luminescence, il faut les isoler, soit lors de la synthèse, soit post synthèse grâce à des surfactants. Les premières observations de luminescence sur nanotubes individuels ont été réalisées sur des nanotubes isolées dans des micelles de SDS [2]. Les auteurs ont suspendu des nanotubes HiPco en solution aqueuse de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) en plongeant la solution dans un bain à ultrasons puissants (sonication) pendant plusieurs minutes. Schématiquement la sonication permet de séparer les nanotubes pendant que le surfactant forme des micelles autour d'eux comme présenté sur la Figure I-15. La qualité du signal optique des nanotubes dépend fortement du taux de recouvrement du surfactant sur le nanotube, des études [44] ont montré que les sels biliaires (Sodium Deoxycholate, DOC) permettent une encapsulation optimale. De plus, le DOC ne nécessite pas une forte sonication pour individualiser les nanotubes, ainsi ce surfactant permet de préserver les qualités structurales des nanotubes et de ne pas former de défauts. Nous avons choisi d'utiliser ce surfactant pour les études présentées aux chapitres 4 et 5.

I.2. Méthodes de détection optique de nano-objets individuels

Les différents objets qui ont été décrits dans la section I.1 présentent des propriétés optiques (luminescence ou absorption) qui permettent de les détecter à l'échelle de la particule unique. Dans cette section, différentes stratégies vont être présentées.

I.2.1. Microscopie de fluorescence

Les techniques de microscopie de fluorescence tirent parti de la luminescence des objets d'intérêt pour les détecter sur fond noir. Dans la section I.1.1 nous avons présenté les propriétés des nano-objets fluorescents les plus couramment employés. Les nanotubes de carbone monoparois semiconducteurs peuvent aussi être détectés en microscopie de fluorescence.

I.2.1.a. Microscopie d'épifluorescence en champ large

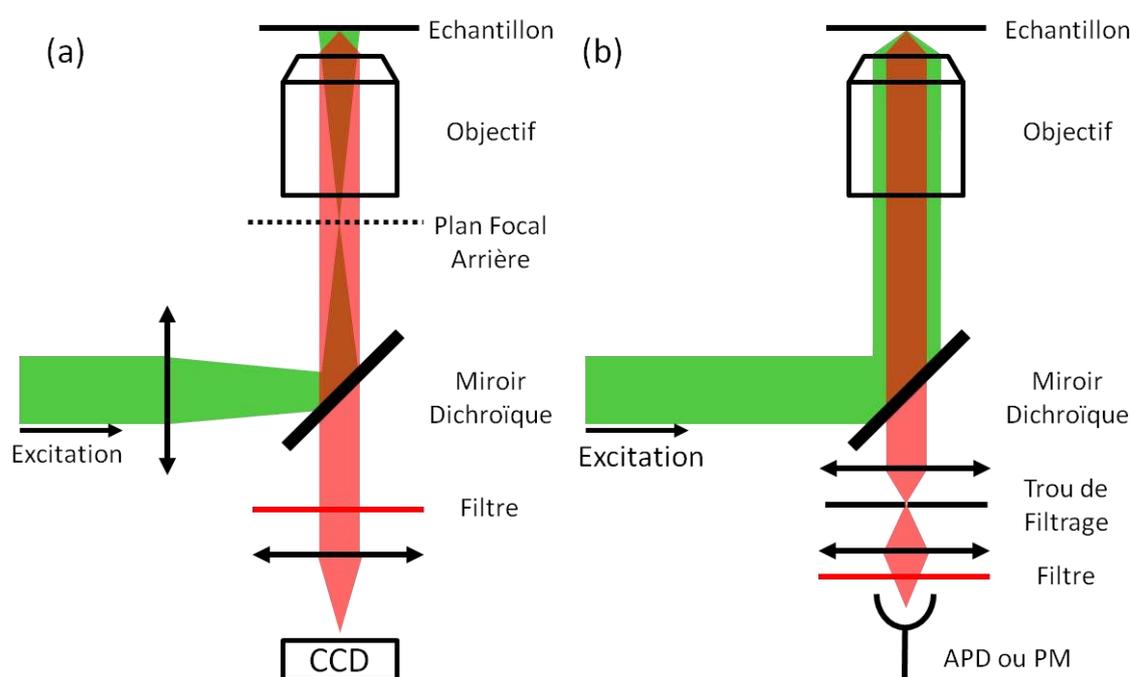


Figure I-16 : Microscopie de luminescence. (a) Dispositif d'épifluorescence. (b) Dispositif de microscopie confocale

En microscopie d'épifluorescence (ou microscopie de fluorescence en champ large), les nano-objets d'intérêt sont illuminés grâce à une lampe munie d'un filtre d'excitation ou à un faisceau laser. Le faisceau issu de la source est réfléchi par un miroir dichroïque. Il est ensuite focalisé proche du plan focal arrière de l'objectif de manière à illuminer une grande région de l'échantillon. La fluorescence des nano-objets est collectée vers le bas par le même objectif de microscope, traverse le miroir dichroïque puis est filtrée spectralement par un filtre d'émission. La lentille tube du microscope permet de conjuguer le plan de l'échantillon dans le plan du détecteur d'une caméra. L'acquisition se fait *via* le logiciel de contrôle de la caméra à des cadences vidéo. La Figure I-16 (a) décrit ce dispositif. Une image de nanotubes de carbone monoparois individuels acquise en microscopie de luminescence en champ large est visible sur la Figure I-17.

La résolution d'un microscope en champ large est limitée par l'ouverture numérique de l'objectif de microscope (ON). Ainsi la résolution dans le plan de l'échantillon est donnée par [45] :

$$\Delta R = 0,61 \frac{\lambda}{ON} \quad [I-28]$$

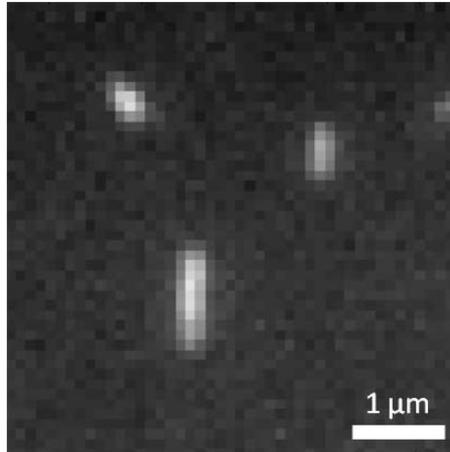


Figure I-17 : Image de nanotubes de carbones monoparois individuels acquise en microscopie de luminescence en champ large

I.2.1.b. Microscopie confocale

En microscopie confocale, l'illumination est ponctuelle et un diaphragme permet de filtrer spatialement le signal de luminescence de manière à ne conserver que la lumière provenant du plan d'intérêt. Dans la pratique, l'illumination est réalisée grâce à un faisceau laser collimaté avant l'objectif. Ce faisceau d'excitation est réfléchi sur un miroir dichroïque avant d'atteindre l'objectif de microscope qui le focalise très fortement sur l'échantillon. Ainsi, seul un très faible volume, appelé volume confocal, de l'échantillon est illuminé. Le signal de fluorescence est collecté vers le bas par le même objectif de microscope puis filtré spectralement par le miroir dichroïque et un filtre d'émission. Un trou de filtrage (trou d'épingle) conjugué avec le plan de l'échantillon permet de filtrer spatialement le faisceau de luminescence de manière à ne laisser passer que le signal de luminescence provenant du plan d'intérêt. Le signal de luminescence est généralement détecté grâce à un détecteur ponctuel (photodiode à avalanche, photomultiplicateur). L'acquisition d'une image est réalisée point par point soit en déplaçant le faisceau d'excitation grâce à des miroirs galvanométriques soit en déplaçant l'échantillon grâce à un scanner piézo-électrique. Le dispositif est présenté sur la Figure I-16 (b).

La résolution transverse du microscope confocale peut être améliorée par rapport au dispositif en champ lointain si le diamètre du trou de filtrage est suffisamment petit [45]. Pour les expériences décrites dans ce manuscrit, la résolution en imagerie confocale est comparable à la résolution en champ large. Le principal intérêt de la microscopie de luminescence confocale est de permettre une amélioration de la résolution axiale.

Les nano-objets luminescents peuvent être détectés à l'échelle de l'objet unique par un microscope confocale de luminescence comme présenté sur la Figure I-18.

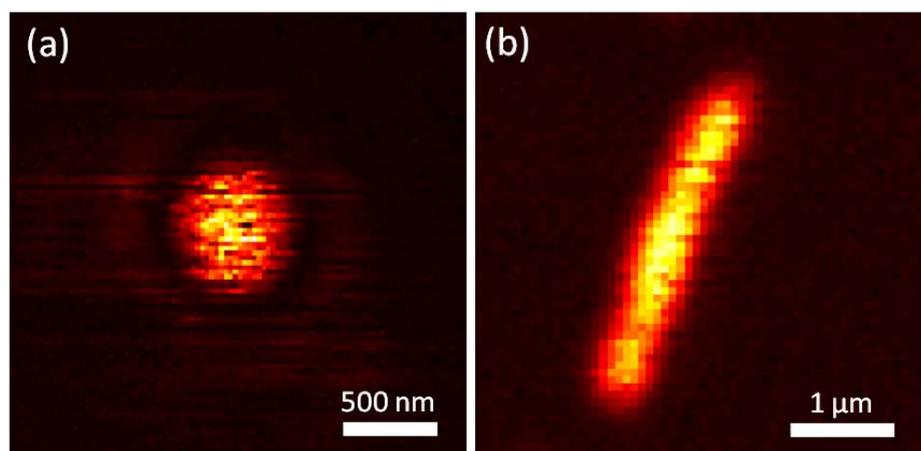


Figure I-18 : Images d'un (a) nanocrystal semiconducteur CdSe/ZnS émettant à 655 nm et d'un nanotube de carbone monoparois (6,5) émettant à 985 nm individuels acquises en microscopie de fluorescence confocale. La résolution sur ces images n'est pas donnée par la formule [I-28] car ici ce n'est pas la pupille de l'objectif de microscope mais la largeur du faisceau incident sur l'objectif qui impose la résolution. Sur l'image (a), on remarque le clignotement du signal au cours de l'acquisition de l'image, caractéristique d'un nanocrystal individuel.

I.2.2. Méthodes de détection via la diffusion Rayleigh

Il est possible de détecter des nano-objets individuels *via* la diffusion de la lumière. Lorsque l'on cherche à détecter de petits objets donc peu diffusants, la difficulté réside dans le fait que la lumière diffusée ne peut pas être séparée spectralement de la lumière d'excitation comme dans le cas de la microscopie de fluorescence.

I.2.2.a. Microscopie en champ noir

En microscopie en champ clair l'illumination se fait par transmission de lumière blanche à travers l'échantillon. La limitation de cette technique pour l'observation de nano-objets réside dans le faible contraste de ces objets lié à leur faible section efficace d'extinction.

Pour exalter le contraste de ces petits objets, il est possible d'insérer un disque opaque dans le diaphragme d'ouverture, c'est la microscopie en champ noir et l'illumination est alors annulaire. La dimension du disque opaque est ajustée de manière à ce que l'ouverture numérique de l'éclairage annulaire soit supérieure à celle de l'objectif utilisé. En l'absence d'objet diffusant, aucune lumière n'est collectée par l'objectif. En présence d'objet diffusant, la diffusion de la lumière étant isotrope (pour de petits objets), une partie de la lumière sera collectée par l'objectif. Les plus petites nanoparticules métalliques détectées par cette méthode ont des diamètres de l'ordre de 40 nm [46].

I.2.2.b. Microscope interférométrique en diffusion

Dans le cas des nanoparticules sphériques, nous avons montré précédemment que leur section efficace de diffusion (intensité diffusée) évolue comme D^6 . Ainsi, pour des nanoparticules de très faible diamètre (< 40 nm), le signal diffusé devient très faible et peut être masqué par le fond (lumière parasite, bruit de photons, etc.), les particules sont alors indétectables. En 2004, l'équipe de Vahid Sandoghdar a mis au point une technique

interférométrique de détection de nano-objets individuels *via* la diffusion Rayleigh [47] qui permet de contourner ce problème. Grâce à cette technique des nanoparticules de diamètre ~ 10 nm ont pu être détectées. Dans ce dispositif, un faisceau laser large bande est focalisé à l'aide d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique sur un échantillon contenant des nanoparticules isolées. Les nano-objets sont placés dans une matrice d'huile de silicone de manière à réduire la différence d'indice de réfraction à la surface de la lamelle de microscope sur laquelle l'échantillon est déposé.

Le champ électrique issu du faisceau laser focalisé sur une nanoparticule est noté \vec{E}_i . A l'interface verre-huile de silicone, ce champ subit une réflexion qui donne lieu au champ $\vec{E}_r = r\vec{E}_i e^{-i\pi/2}$ sur le détecteur. Lorsqu'on illumine une nanoparticule, le champ incident donne lieu à un champ diffusé qui peut être écrit comme $\vec{E}_s = |s|e^{i\varphi}\vec{E}_i$. L'intensité mesurée sur le détecteur s'écrit donc :

$$I_m = |\vec{E}_r + \vec{E}_s|^2 = |\vec{E}_i|^2 \{r^2 + |s|^2 + 2r|s|\sin\varphi\} \quad [\text{I-29}]$$

Le premier terme de cette équation correspond au fond et provient essentiellement de l'interface verre-huile de silicone. Le second terme en $|s|^2$ correspond à l'intensité diffusée et varie donc en D^6 , il est dominant pour des particules de diamètre supérieur à 40 nm mais s'effondre pour les nanoparticules de diamètre inférieur. Le dernier terme de l'équation correspond au terme interférentiel entre le champ réfléchi et le champ diffusé et varie lui en D^3 . Pour des particules suffisamment petites ce terme l'emporte sur l'intensité diffusée. On note que ce système peut utiliser une illumination en lumière blanche en champ large, cela permet d'enregistrer les spectres de diffusion de nanoparticules individuelles. Néanmoins, le rapport signal à bruit reste très faible.

Il existe une adaptation confocale de ce dispositif utilisant une excitation à la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface des nanoparticules [48].

I.2.3. Méthodes de détection via l'absorption

Comme cela a été démontré dans la section I.1.2, la section efficace d'absorption d'une nanoparticule sphérique varie comme D^3 . Cela rend donc les méthodes de détection *via* l'absorption très bien adaptées pour la détection de nano-objets individuels de faibles diamètres.

I.2.3.a. Méthodes photothermiques

L'absorption d'une onde lumineuse incidente par un nano-objet qui est sujet principalement des processus de relaxation non-radiatifs donne lieu à une élévation de sa température. Ceci entraîne une modification de l'indice de réfraction n au voisinage de la région chauffée. Dans les années 1970-1980, de nombreuses techniques optiques ont tiré profit de cet *effet photothermique* afin de mesurer de très faibles absorptions dans des solides ou des liquides mais aussi à la surface d'échantillons non transparents et dans des échantillons biologiques. Parmi les dispositifs existants, nous pouvons citer la technique de déflexion photothermique qui fut développée en 1980 à l'ESPCI par l'équipe de C. Boccara et D. Fournier [49]. Cette approche utilise un faisceau de chauffage et un second faisceau peu absorbé servant de sonde pour réaliser la spectroscopie d'échantillons en

phase condensée. C'est un effet de mirage qui est à l'origine de la perturbation du faisceau sonde, les dimensions de la zone chauffée sont bien supérieures à la longueur d'onde et les lois de l'optique géométrique sont bien adaptées pour décrire ce phénomène.

Au début des années 2000, deux méthodes de détection photothermique à l'échelle du nano-objet individuel ont été développées au sein du groupe NANOPHOTONIQUE. Nous allons maintenant les décrire.

Contraste interférentiel photothermique

Le dispositif de contraste interférentiel photothermique (*Photothermal Interference Contrast*, PIC) a été développé dans le groupe NANOPHOTONIQUE en 2002 au cours de la thèse de David Boyer [50]. Il a permis la détection d'une très faible variation de l'indice de réfraction autour d'une nanoparticule absorbante.

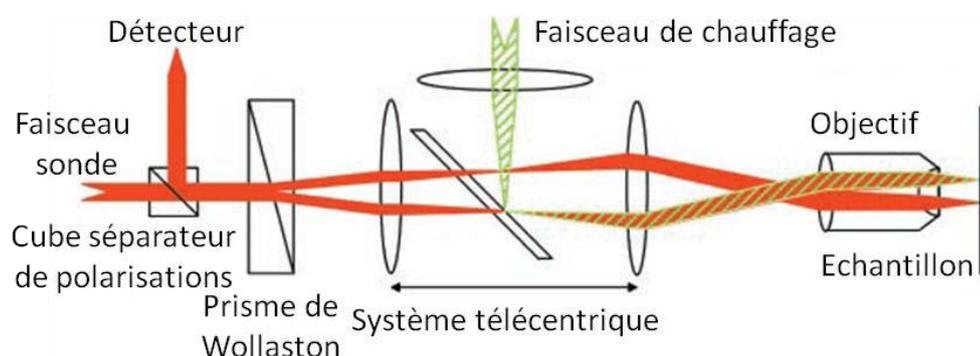


Figure I-19 : Schéma de principe du dispositif de contraste interférentiel photothermique. Figure adaptée de la référence [50].

Le dispositif PIC présenté sur la Figure I-19 utilise la combinaison d'un faisceau exciteur fortement absorbé modulé temporellement à la pulsation Ω et d'un faisceau sonde peu absorbé. Le faisceau sonde est séparé spatialement en deux faisceaux de polarisations orthogonales par un prisme de Wollaston. L'un des faisceaux est superposé au faisceau d'excitation alors que l'autre est légèrement décalé. Les trajets des deux faisceaux constituent les deux bras d'un interféromètre. Les faisceaux sont ensuite focalisés sur l'échantillon par un objectif de grande ouverture numérique. L'échantillon est monté sur un scanner piézo-électrique et peut être déplacé par rapport aux faisceaux avec une précision proche du nanomètre. Lorsque le faisceau exciteur est focalisé au voisinage d'un nano-objet absorbant, une partie de la lumière est absorbée. Cela induit une élévation locale de la température et ainsi une modification de l'indice de réfraction. L'un des deux bras de l'interféromètre passe à travers ce profil d'indice, il y a alors une différence de marche entre les chemins optiques des deux bras de l'interféromètre. Les deux faisceaux sondes sont réfléchis à la surface de l'échantillon et renvoyés vers le Wollaston où ils se recombinaient en suivant le même chemin optique. La composante du faisceau polarisée verticalement est extraite grâce à un cube séparateur de polarisations puis envoyée vers une photodiode rapide. Le signal en sortie de la photodiode contient ainsi une composante oscillant à Ω qui est extraite grâce à un amplificateur à détection synchrone.

La méthode de contraste photothermique interférentiel a permis de détecter des nanoparticules d'or de diamètre 5 nm dans une matrice de polymère avec des rapports signal à bruit de l'ordre de 10 pour un temps d'intégration de l'ordre de 10 ms. Cette technique est totalement insensible au fond diffusant des échantillons. La détection peut aussi être réalisée « vers l'avant » en utilisant un second objectif. Cela permet de détecter des nanoparticules « en volume » dans des cellules biologiques [51]. Néanmoins, bien que sa sensibilité soit grande, elle ne permet pas d'atteindre la limite du bruit de photons. En effet, l'utilisation d'un objectif de grande ouverture numérique introduit des effets de dépolarisation qui dégradent la qualité du recouvrement des faisceaux entre les deux bras de l'interféromètre. Ainsi, la méthode PIC requiert de très hautes intensités d'excitation ($\sim \text{MW}/\text{cm}^2$) proches des seuils de dommage pour les plus petits objets d'intérêt. Pour des applications en biologie sur cellules vivantes, ce problème peut être une sérieuse limitation.

Imagerie photothermique hétérodyne

En 2004, au cours de la thèse de Stéphane Berciaud [7], la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne (*Photothermal Heterodyne Imaging*, PHI) a été développée. Pour le dispositif PHI, le faisceau d'excitation modulé temporellement et le faisceau sonde se superposent sur l'échantillon. Lorsqu'il interagit avec les variations d'indice modulées temporellement induites par le chauffage autour de la nanoparticule, le faisceau sonde donne lieu à un champ diffusé dont le spectre en fréquence comprend des bandes latérales. Ce champ est détecté *via* son battement avec le champ sonde qui joue ici le rôle d'oscillateur local. La détection peut se faire vers l'avant, un objectif de grande ouverture numérique placé au dessus de l'échantillon collecte le champ diffusé et le champ sonde transmis à travers l'échantillon, ou vers l'arrière, l'objectif du bas collecte le champ diffusé vers l'arrière et la partie du champ sonde réfléchi à l'interface de l'échantillon. Les champs sonde et diffusé interfèrent sur une photodiode. Le signal oscillant à la fréquence de modulation du faisceau d'excitation est alors extrait par un amplificateur à détection synchrone.

Le recouvrement entre l'oscillateur local et le champ diffusé ne nécessite ici aucune recombinaison, ainsi le dispositif ne souffre pas des limitations décrites précédemment. Ce recouvrement optimal est à l'origine de la sensibilité accrue de la méthode PHI. La sensibilité de cette technique est excellente, elle permet de détecter de nombreux objets absorbants, tels que les nanoparticules d'or et d'argent [8], les nanocristaux semiconducteurs [7] et les nanotubes de carbone [9] avec d'excellents rapports signal à bruit et de réaliser leur spectroscopie d'absorption [52]. Récemment, la méthode PHI a été la première à permettre la détection d'une molécule unique à température ambiante *via* l'absorption [10]. De plus, ce dispositif est très bien adapté puisqu'il permet de détecter des nano-objets diffusants sur fond noir avec des intensités d'excitation très faibles. En pratique, la détection photothermique de nanoparticules d'or dans les échantillons biologiques provoque une hausse de la température locale autour de la nanoparticule de l'ordre de quelques degrés.

Dans le chapitre 2 de cette thèse, une nouvelle configuration permettant d'exalter le signal photothermique de nanoparticules d'or individuelles sera présentée. Nous

reviendrons alors plus en détails sur les phénomènes à l'origine du signal d'imagerie photothermique hétérodyne et sur la description du dispositif expérimental.

I.2.3.b. Absorption directe

En 2004 les groupes de F. Vallée et M. Boyer (LASIM, Lyon) [53], ont mis au point une technique de détection de nano-objets individuels *via* l'absorption. Elle repose sur la détection de la lumière transmise par un nano-objet individuel dont la position est modulée spatialement. La modulation spatiale de la position de l'objet permet de faire une détection différentielle et ainsi de diminuer le bruit par rapport à une mesure d'absorbance standard. Pour ce dispositif, le faisceau issu d'un laser est focalisé par un objectif de grande ouverture numérique sur un échantillon contenant des nano-objets individuels. La position du nano-objet est modulée à des fréquences de l'ordre de 1,5 kHz grâce à une cale piézo-électrique. La détection du signal transmis se fait par le haut grâce à un second objectif de microscope. Le faisceau ainsi collecté est focalisé sur une photodiode. Le photo-courant est ensuite envoyé vers un amplificateur à détection synchrone qui permet d'extraire le signal oscillant à la fréquence de modulation de la position de l'objet. Ce signal est directement proportionnel à la section efficace d'absorption du nano-objet.

Cette technique a permis de détecter des nanoparticules d'or individuelles de diamètre de l'ordre de 10 nm et de faire une mesure directe de leur section efficace d'absorption. De plus, cette technique peut être implémentée avec une lampe blanche ou un laser accordable pour réaliser des études spectroscopiques à l'échelle de l'objet individuel. En 2012, une variante en réflexion de cette technique a permis de détecter des nanotubes déposés sur un substrat opaque [54] (voir chapitre 4, p.90). Wang et al. ont aussi utilisé cette méthode pour réaliser la spectroscopie d'absorption de SWNTs métalliques de grand diamètre suspendus [39].

La sensibilité de ce dispositif est limitée d'une part par le fond diffusé par l'échantillon, cela impose de travailler avec des échantillons ultra-propres, et d'autre part par la fréquence de modulation maximale pouvant être atteinte avec une cale piézo-électrique. À cette fréquence, de l'ordre de 1,5 kHz, le bruit électronique est encore significatif. Des développements de ce dispositif réalisés au cours de cette thèse seront présentés au chapitre 3.

I.3. Applications de la détection de nano-objets individuels

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté divers nano-objets qui ont été utilisés au cours de ce travail de thèse, ainsi que différentes techniques de microscopie qui permettent de les détecter. L'étude optique des nanostructures présente un grand intérêt applicatif. Nous décrirons dans cette partie, quelques applications qui peuvent bénéficier des méthodes mises au point pendant ce travail de thèse.

I.3.1. Nanophotonique

Les nanotubes de carbone constituent des nanostructures unidimensionnelles quasi-idéales, ils représentent ainsi le meilleur modèle de système unidimensionnel accessible

expérimentalement. Leur étude optique revêt donc un grand intérêt en physique fondamentale. De plus, leurs propriétés électriques exceptionnelles les rendent très pertinents pour des applications notamment photovoltaïques.

I.3.1.a. Les nanotubes de carbone : nanostructures 1D modèles pour l'étude des processus excitoniques

Comme cela a été présenté dans la section I.1.3.c, la photophysique des nanotubes de carbone est gouvernée par les processus excitoniques [3]. Dans les nanotubes de carbone, les excitons ont une énergie de liaison de l'ordre de 0,4 eV [39] comparable à l'énergie de la première transition entre niveaux électroniques de l'ordre de l'électronvolt. Les nanotubes de carbone constituent donc un système modèle et robuste pour l'étude de la dynamique des processus excitoniques dans les matériaux 1D.

De nombreuses interactions, telles que les interactions avec les phonons, des défauts de surface, des impuretés, des porteurs de charges ou encore des interactions à plusieurs corps, peuvent affecter la dynamique des excitons dans les nanotubes [55]. Ces phénomènes contribuent à de nombreux processus dynamiques : relaxation intra ou inter-sous-bande, déphasage de l'exciton, piégeage dans un défaut de surface, annihilation exciton-exciton, formation de quasi-particules à plusieurs corps, etc. En étudiant la dynamique des excitons dans les nanotubes individuels on peut comprendre l'importance des processus dynamiques sur les propriétés macroscopiques des nanotubes (photoluminescence, rendement quantique, temps de relaxation...).

En régime de forte intensité, des complexes d'excitons impliquant plusieurs paires électron-trou peuvent se former dans le nanotube induisant ainsi des réponses non-linéaires. En 2011, le groupe NANOPHOTONIQUE a mis en évidence la formation de trions par processus tout optique dans des nanotubes semiconducteurs individuels pour de fortes intensités d'excitation [56]. Très récemment, l'observation de biexcitons grâce à des expériences de spectroscopie optique non linéaire a aussi été rapportée [57]. De manière générale, l'obtention de données quantitatives passe par la connaissance de la section efficace d'absorption sans ambiguïté.

I.3.1.b. Applications des nanotubes de carbone en photovoltaïque

Les nanotubes de carbone présentent de fortes résonances optiques dans le visible et dans le proche infrarouge. De plus, la mobilité des porteurs de charge dans ces nano-objets est très importante. En effet, à température ambiante, un nanotube de carbone monoparoï a une mobilité électronique μ de l'ordre de $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [58], cette valeur est à comparer avec la mobilité électronique de la silice ($\sim 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou de l'arséniure de galium ($\sim 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui sont beaucoup plus faibles. Ces deux propriétés font des nanotubes de carbone de sérieux candidats pour des applications photovoltaïques.

Les dispositifs photovoltaïques sont caractérisés par leur rendement, il correspond au rapport entre l'énergie lumineuse absorbée et l'énergie électrique générée. Pour ces applications aussi, la connaissance précise de propriétés d'absorption des nanotubes est

primordiale. Au cours du chapitre 4 de cette thèse, nous présenterons une mesure directe de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone individuels.

I.3.2. Optique et biologie

Le développement des techniques de microscopie de détection de nano-objets individuels a joué un rôle très important depuis le début des années 2000 pour des applications en biologie. Les études en nano-objet individuel permettent de s'affranchir des effets de moyenne liés aux mesures d'ensemble et ainsi d'accéder aux dynamiques des objets à l'échelle nanométrique dans des environnements complexes et hétérogènes tels que les cellules et tissus.

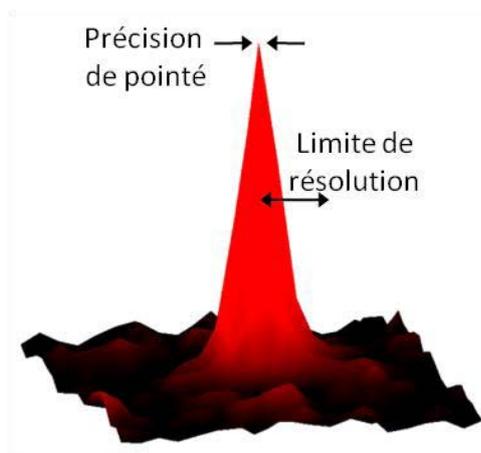


Figure I-20 : Différence entre la précision de pointé et la limite de résolution. L'image d'un objet de dimension inférieure à la longueur d'onde est une tache d'Airy dont la largeur à mi-hauteur représente la limite de résolution. Le centroïde de la tache permet de localiser la particule avec une précision inférieure à la limite de résolution : il s'agit de la précision de pointé.

La technique du *single particle tracking* consiste à suivre en microscopie optique le mouvement de petites particules couplées à des protéines ou lipides membranaires à la surface des cellules. Les particules sont fonctionnalisées avec des groupements chimiques réactifs permettant un greffage covalent d'anticorps ou de ligands contre un récepteur spécifique. L'image optique en champ lointain d'un nano-objet individuel de taille inférieure à la longueur d'onde est une tache d'Airy dont la demi-largeur à mi-hauteur représente la résolution. Il est ainsi impossible de séparer optiquement deux objets séparés d'une distance inférieure à cette demi-largeur à mi hauteur. Néanmoins, une particule individuelle peut être localisée avec beaucoup plus de précision grâce à la localisation du maximum de la tache d'Airy : c'est ce que l'on appelle la précision de pointé (Figure I-20). Elle dépend de la stabilité du système de détection, du rapport signal à bruit de détection et de la vitesse de diffusion de la particule [59]. Dans les conditions standard en microscopie de luminescence en champ large, on peut atteindre des précisions de pointé de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dans le cadre d'une collaboration entre notre groupe et des neurobiologistes de l'IINS (*Interdisciplinary Institute for Neuroscience*) de l'Université Bordeaux 2, l'étude de la mobilité des récepteurs post-synaptiques individuels a pu être réalisée. Ce travail utilise la microscopie d'épifluorescence afin d'imager les récepteurs post-synaptiques individuels

marqués avec des fluorophores organiques ou des nanocristaux semiconducteurs à des cadences vidéos [60, 61].

Les marqueurs fluorescents présentent l'avantage de leur faible encombrement stérique mais ils souffrent des limitations photophysiques décrites précédemment (photoblanchiment et clignotement) qui posent des problèmes majeurs lorsqu'il s'agit d'enregistrer leurs trajectoires sur des temps longs. Le phénomène de photoblanchiment entraîne une perte irréversible du signal d'une molécule fluorescente après quelques secondes tandis que les nanocristaux semiconducteurs soumis au clignotement donnent des trajectoires tronquées qu'il faut reconstruire. De plus, l'encombrement des nanocristaux semiconducteurs est plus important que celui des marqueurs fluorescents, cela peut les empêcher d'accéder à des environnements très confinés tels que la fente synaptique [24].

Notre groupe a proposé une alternative au suivi de particules fluorescentes avec le dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne. Ce dispositif insensible au fond diffusant est très bien adapté à l'imagerie des cellules. Un dispositif de suivi de nanoparticules d'or individuelles *via* leur signal photothermique a été mis en place, il a permis de suivre des nanoparticules d'or de 5 nm dans des cellules vivantes [62]. La principale limitation au développement des techniques photothermiques pour les applications en biologie réside dans le fait qu'il existe un signal photothermique inhérent aux cellules et qui provient des mitochondries [63] pour une excitation proche de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'or (autour de 532 nm).

Dans ce contexte, de nouvelles stratégies de marquage reposant sur des nano-objets absorbants dans le proche infrarouge (dans la plage de transparence des tissus biologiques) semblent prometteuses. Au cours du chapitre 5 de cette thèse, nous présenterons la mise en place de nouvelles sondes pour le suivi de biomolécules uniques : les nanotubes de carbone ultracourts.

I.4. Bilan du chapitre 1

Différentes méthodes de microscopies ont été décrites dans ce chapitre. Malgré leur sensibilité les techniques de fluorescence présentent des limites imposées par la photostabilité limitée des nano-objets fluorescents. Des nano-objets absorbants tels que les nanoparticules d'or et les nanotubes de carbone sont susceptibles de pallier les inconvénients des fluorophores.

La méthode basée sur l'absorption directe décrite au cours de la section I.2.3.b de ce chapitre donne accès aux propriétés d'absorption des objets de manière quantitative. Une optimisation de ce dispositif permettant de détecter des nanotubes de carbone de petit diamètre avec une grande sensibilité sera présentée aux chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

La méthode d'imagerie photothermique hétérodyne permet de détecter des nano-objets absorbants individuels sur fond noir avec d'excellents rapports signal à bruit. Néanmoins, elle ne permet pas, à ce jour, de détecter « facilement » des petits objets

absorbants tels que les molécules uniques. Le chapitre suivant sera consacré à la description d'un développement récent de la technique visant à améliorer sa sensibilité.

II. Chapitre 2

Exaltation de la sensibilité de la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne

Au chapitre précédent, nous avons passé en revue les principales méthodes de détection optique de nano-objets individuels. Les méthodes de microscopie de fluorescence, bien qu'extrêmement sensibles, présentent des limites liées à la photostabilité des nano-objets étudiés. Les dispositifs de détection par l'absorption peuvent, en principe, dépasser ces limitations. Bien qu'excellente, puisqu'elle permet de détecter des nanoparticules d'or de 1,4 nm, des nanocristaux semiconducteurs ou des molécules fortement absorbantes ; la sensibilité du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne (*Photothermal Heterodyne Imaging, PHI*) ne permet pas la détection routinière de molécules uniques faiblement absorbantes. Il semble donc intéressant de poursuivre l'optimisation de la sensibilité de cette méthode de manière à pouvoir détecter « facilement » l'absorption de molécules individuelles.

Dans ce chapitre nous présenterons une nouvelle stratégie visant à exalter la réponse photothermique de nanoparticules d'or prises comme système modèle grâce à la transition de phase du milieu les entourant. Tout d'abord le signal photothermique sera décrit théoriquement (section II.1). Nous présenterons ensuite le dispositif standard mis en place dans notre laboratoire (section II.2). À partir de l'équation du signal photothermique, nous verrons les différentes stratégies permettant d'améliorer la sensibilité de ce dispositif (section II.3). Enfin, nous présenterons une nouvelle configuration expérimentale visant à tirer profit des propriétés thermiques exceptionnelles d'un cristal liquide thermotrope (section II.4).

II.1. Modélisation du signal photothermique hétérodyne

II.1.1. Principe du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne

L'effet photothermique se manifeste lorsque l'absorption d'une onde lumineuse dans un milieu est suivie par des processus de relaxation non radiatifs qui entraînent une élévation de la température. Cette élévation de température est à l'origine d'un gradient de l'indice de réfraction au voisinage de la région chauffée.

Les nanoparticules d'or se prêtent bien à la génération d'effets photothermiques efficaces. Elles sont très absorbantes et leur rendement de luminescence est de l'ordre de 10^{-6} [28], les processus de relaxation non radiatifs sont donc largement dominants. Après avoir absorbé un photon, le gaz d'électrons des nanoparticules se thermalise en quelques centaines de fs [64]. Les électrons et le réseau sont alors hors équilibre (chacun ayant une température différente). Le couplage électron-phonon restaure cet équilibre sur une durée de l'ordre de la ps. Enfin, une fois thermalisée, la nanoparticule transfère son énergie à la matrice extérieure en quelques ps [65]. Tout au long de ce chapitre, les nanoparticules d'or seront prises comme système modèle détectable par la méthode PHI.

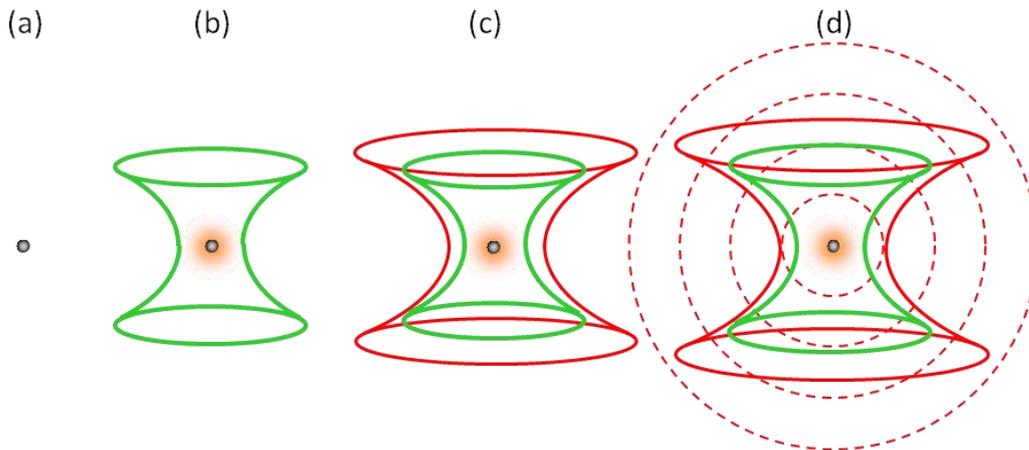


Figure II-1 : Principe de la détection de nanoparticules d'or grâce à l'effet photothermique. (b) Nous focalisons sur la nanoparticule d'or un laser modulé en intensité à la pulsation Ω (en vert). Il se crée alors une sphère d'indice (surface orangée). (c) Le faisceau sonde (en rouge) de pulsation ω est focalisé au même endroit que le faisceau d'excitation. (d) Le champ sonde diffusé possède alors dans son spectre des bandes $\omega \pm \Omega$ qui sont détectées.

Rappelons succinctement le principe de la méthode de détection photothermique hétérodyne. La détection PHI utilise la combinaison de deux lasers (Figure II-1). Le laser de chauffage modulé temporellement à la pulsation Ω est absorbé par la nanoparticule. L'indice du milieu entourant la nanoparticule est modifié à cause de l'effet photothermique, il se crée une sphère d'indice autour de la nanoparticule oscillant à la fréquence Ω . Un second faisceau, le faisceau sonde faiblement absorbé de pulsation ω , est superposé au faisceau de chauffage. Le profil d'indice diffuse partiellement le faisceau sonde. Le champ diffusé contient ainsi des bandes latérales à la pulsation $\omega \pm \Omega$.

Le champ diffusé et le champ sonde vont alors interférer pour donner un battement optique à la pulsation Ω : il s'agit du signal photothermique hétérodyne. Notons ici que ces deux champs ne sont pas à la même pulsation, c'est pour cela que l'on parle d'interférences hétérodynes. La lumière arrivant sur la photodiode utilisée pour la

détection comporte ainsi une importante composante continue et une faible composante à la fréquence de modulation. Une détection synchrone permet d'extraire du signal de la photodiode la faible composante oscillant à la fréquence Ω .

II.1.2. Profil de température et d'indice de réfraction

Pour la modélisation du signal photothermique, nous considérons une nanoparticule de rayon a et de section efficace d'absorption σ_{abs} illuminée par un faisceau laser de chauffage de longueur d'onde λ_{ch} . L'intensité modulée du laser au centre du faisceau s'écrit $I_{ch}(t) = I_{ch}^0[1 + \cos(\Omega t)]$. Dans un premier temps, nous décrivons le profil de température créé autour de cette nanoparticule.

II.1.2.a. Profil de température

Nous supposons que le diamètre de la nanoparticule est très petit devant le col du faisceau focalisé ($\approx \lambda/2$). L'intensité vue par la nanoparticule peut être considérée comme uniforme et la puissance absorbée s'écrit :

$$P_{abs}(t) = \sigma_{abs} I_{ch}^0 [1 + \cos(\Omega t)] \quad [\text{II-1}]$$

Nous notons $P_{abs} = \sigma_{abs} I_{ch}^0$, la puissance moyenne absorbée.

Ce problème est à symétrie sphérique. Nous définissons r la distance radiale par rapport au centre de la nanoparticule. En l'absence de source de chaleur, le profil de température autour de la nanoparticule est décrit par l'équation de diffusion de la chaleur [66] :

$$\tilde{D} \nabla^2 T(r, t) - \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = 0 \quad [\text{II-2}]$$

où \tilde{D} est la diffusivité thermique de la matrice (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : $\tilde{D} = \kappa_m / \rho_m C_m$ avec κ_m sa conductivité thermique, ρ_m sa masse volumique et C_m sa capacité thermique massique.

De manière à décrire la variation de température autour de la nanoparticule chauffée, nous considérons une source de chaleur provenant de la désexcitation non radiative de la nanoparticule. Nous pouvons retenir l'égalité suivante comme première condition aux limites de l'équation [II-2] :

$$T(\infty, t) = T_0 \quad [\text{II-3}]$$

où T_0 est la température ambiante, température globale de l'échantillon (loin du faisceau de chauffage). Il nous reste à déterminer la condition aux limites décrivant la température à la surface de la nanoparticule.

La conductivité thermique de l'or est $\kappa_{Au} = 318 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, très largement supérieure à celle des milieux environnants couramment utilisés en imagerie photothermique hétérodyne ($\kappa_m < 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Ainsi, la température de la nanoparticule peut être considérée uniforme sur tout son volume et égale à la température à sa surface : $T_s(t) = T(a, t)$. L'équation de conservation de l'énergie, nous permet d'écrire que la puissance absorbée par la nanoparticule est égale à la somme de la

puissance s'échappant de sa surface par conduction et de la puissance utilisée pour augmenter sa température [67]. Nous supposons pour l'instant que le terme source (puissance absorbée) est indépendant du temps. Cette équation s'écrit :

$$P_{abs} = -4\pi a^2 \kappa_m \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a} + \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_{Au} c_{Au} \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=a} \quad [\text{II-4}]$$

où $\rho_{Au} = 19,30 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique de l'or et $c_{Au} = 129 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est sa capacité thermique massique. L'intégration de cette équation donne la température à la surface de la nanoparticule qui est :

$$T(a, t) = T_0 + \Delta T_{surf} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right) \quad [\text{II-5}]$$

avec

$$\Delta T_{surf} = \frac{P_{abs}}{4\pi a \kappa_m} \quad [\text{II-6}]$$

$$\tau_0 = \frac{a^2 \rho_{Au} c_{Au}}{3\kappa_m} \quad [\text{II-7}]$$

L'équation [II-6] traduit l'élévation de température de la nanoparticule juste après l'absorption de la puissance P_{abs} . Le temps caractéristique nécessaire pour atteindre cette température est τ_0 de l'ordre de 20 ps, très inférieur au temps caractéristique de notre modulation (de l'ordre de 1 μs). Nous pouvons donc négliger le régime transitoire lors de l'élévation de température à la surface de la nanoparticule. Par la suite, nous considérerons que la température à la surface de la nanoparticule suit adiabatiquement la modulation temporelle de la puissance absorbée :

$$T(a, t) = T_0 + \frac{P_{abs}}{4\pi a \kappa_m} \quad [\text{II-8}]$$

Ceci constitue une nouvelle condition aux limites de l'équation [II-2].

L'intensité de chauffage est modulée à la fréquence Ω [II-1]. Dans la pratique, cette modulation n'est pas sinusoïdale mais sous forme de créneaux. Nous allons donc, dans un premier temps, décrire la réponse en température du milieu soumis à échelon de température au niveau de la nanoparticule. Nous considérerons ensuite le cas où le chauffage est sinusoïdal pour pouvoir décrire la réponse en fréquence du profil de température.

Réponse en température à un échelon de puissance de chauffage

Nous allons tout d'abord décrire le cas où un faisceau laser non modulé est envoyé focalisé sur la nanoparticule à partir du temps $t = 0$. Avec les deux conditions aux limites écrites précédemment ([II-3] et [II-8]), nous obtenons le profil de température suivant [66] :

$$T(r, t) = T_0 + \frac{2a}{r\sqrt{\pi}} \int_{\beta}^{\infty} \frac{P_{abs}}{4\pi a \kappa_m} e^{-\mu^2} d\mu \quad [\text{II-9}]$$

avec $\beta = \frac{r-a}{\sqrt{4\tilde{D}t}}$

Après intégration, pour $r > a$, nous obtenons :

$$T(r, t) = T_0 + \frac{a}{r} \frac{P_{abs}}{4\pi a \kappa_m} \times \text{erfc}\left(\frac{r-a}{\sqrt{4\tilde{D}t}}\right) \quad [\text{II-10}]$$

où erfc est la fonction d'erreur complémentaire.

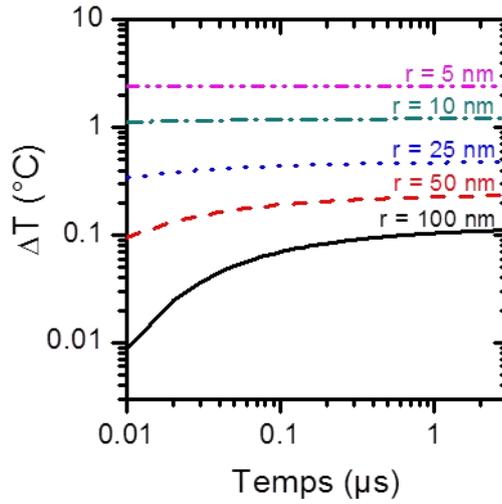


Figure II-2 : Réponse en température du milieu hôte à un échelon de puissance sur une nanoparticule de 10 nm dans l'eau à différentes distances radiales r du centre de la nanoparticule.

L'évolution temporelle de la température à différentes distances de la nanoparticule est représentée Figure II-2. Le temps de thermalisation du milieu à une distance radiale comparable au rayon du faisceau (~ 100 nm) est de l'ordre de $0,1 \mu\text{s}$. En conséquence, pour des fréquences de modulation inférieures à 1 MHz, nous pouvons négliger le régime transitoire et considérer que la température du milieu autour de la nanoparticule suit adiabatiquement la modulation de puissance. Il vient alors :

$$T(r, t) = T(r) = T_0 + \frac{P_{abs}}{4\pi \kappa_m r} \quad [\text{II-11}]$$

Excitation sinusoïdale

À présent, nous considérons que la puissance absorbée par la nanoparticule suit l'évolution $P_{abs}(t) = \sigma_{abs} I_0 [1 + \cos(\Omega t)]$. Le profil de température est alors le suivant [66] :

$$T(r, t) = T_0 + \frac{2a}{r\sqrt{\pi}} \frac{P_{abs}}{4\pi a \kappa_m} \int_{\beta}^{\infty} \left(1 + \cos\left[\Omega t \left(1 - \frac{\beta^2}{\mu^2}\right)\right]\right) e^{-\mu^2} d\mu \quad [\text{II-12}]$$

La comparaison des profils de température issu de ce calcul et du modèle du point source de chaleur nous montre qu'en régime stationnaire et pour $r > a$, nous obtenons :

$$T(r, t) = T_0 + \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa_m r} \left[1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right) \right] \quad [\text{II-13}]$$

avec :

$$r_{th} = \sqrt{\frac{2\tilde{D}}{\Omega}} \quad [\text{II-14}]$$

L'expression du profil de température (équation [II-13]) fait apparaître la somme d'une composante continue inversement proportionnelle à la distance et d'un terme harmonique dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance à la nanoparticule. Il apparaît une grandeur caractéristique $r_{th} = \sqrt{\frac{2\tilde{D}}{\Omega}}$. Ce rayon thermique traduit :

- La longueur de pénétration de l'onde thermique dans le milieu hôte (terme en exponentielle décroissante). Nous pouvons montrer qu'il représente le rayon équivalent de la sphère d'indice formée autour de la nanoparticule [68].
- La longueur d'onde à un facteur 2π près de l'onde thermique (terme en cosinus).

Le rayon thermique permet de décrire la réponse fréquentielle du milieu soumis à la modulation de la température de la nanoparticule [68]. Pour une fréquence de modulation de 700 kHz (utilisée dans la suite de ce travail), pour l'eau (resp. l'huile de silicone), le rayon thermique est de 373 nm (resp. 182 nm) supérieur ou égal au rayon des faisceaux laser. On peut donc considérer que le milieu répond en phase avec la modulation de puissance imposée.

II.1.2.b. Profil d'indice de réfraction

L'élévation de la température de la nanoparticule par absorption du faisceau d'excitation provoque une hausse de la température de son milieu environnant (équation [II-13]). Ce chauffage induit un profil d'indice optique qui peut être décrit par la formule suivante :

$$n(r) = n_0 + \Delta n(r, t) \quad [\text{II-15}]$$

où

$$\Delta n(r, t) = \frac{dn}{dT} \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa_m r} \left[1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right) \right] \quad [\text{II-16}]$$

avec $\frac{dn}{dT}$ la variation de l'indice optique en fonction de la température ; elle est de l'ordre de -10^{-4}K^{-1} dans l'eau à 295 K [69].

II.1.3. Description du signal photothermique : champ diffusé par la sphère d'indice

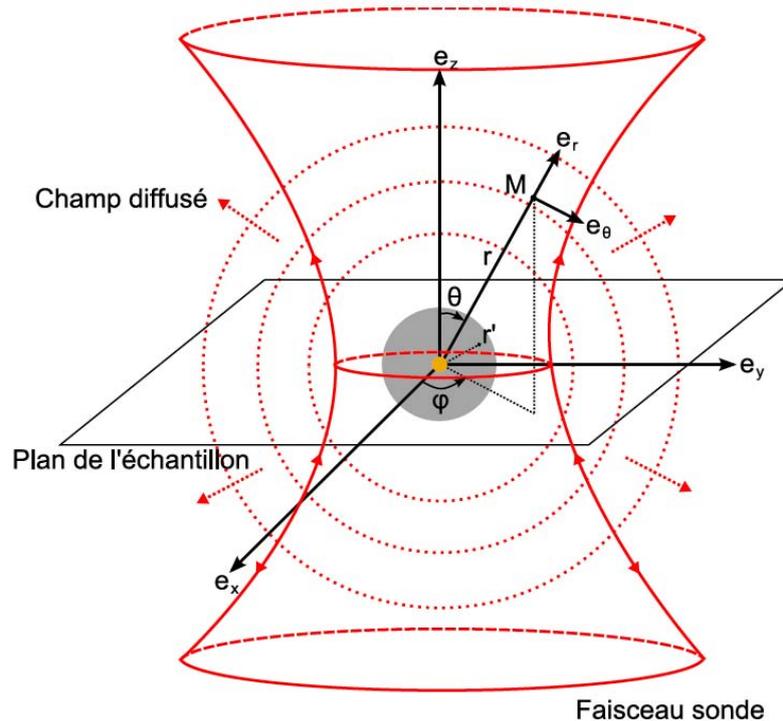


Figure II-3 : Principe de la détection de l'effet photothermique. Le faisceau sonde est sensible à la sphère d'indice optique (surface grisée) mais pas à la nanoparticule d'or (en jaune). Une partie du faisceau sonde est diffusée ; l'autre partie est soit transmise au-delà du plan de l'échantillon soit réfléchi par la face intérieure de l'échantillon. Le point d'observation M a pour coordonnées (r, θ, φ) . Un point de la sphère d'indice est repéré par l'une de ses coordonnées r' . Le faisceau de chauffage n'est pas représenté.

Nous venons de décrire le profil d'indice de réfraction créé par le chauffage autour de la nanoparticule, ce profil est à symétrie sphérique, il définit une sphère d'indice. Considérons à présent que le faisceau sonde est focalisé au niveau de cette sphère d'indice. La lumière issue de ce faisceau qui n'est pas transmise ni réfléchi est diffusée par la sphère d'indice (Figure II-3).

Nous détectons l'intensité $I_{det} = |\vec{E}_{diff}(t) + \vec{E}_{ref}|^2$ provenant de l'interférence du champ diffusé par la sphère d'indice \vec{E}_{diff} et du champ sonde réfléchi par l'interface au niveau de l'échantillon (lamelle de microscope) ou transmis qui tient lieu d'oscillateur local \vec{E}_{ref} . L'amplificateur à détection synchrone permet d'extraire la faible contribution au signal d'interférence qui oscille à la fréquence de modulation Ω du faisceau de chauffage.

En négligeant le terme carré du champ diffusé, l'intensité détectée sur la photodiode est de la forme :

$$I_{det} = |\vec{E}_{ref}|^2 + 2\vec{E}_{ref}\vec{E}_{diff}(t) \quad [\text{II-17}]$$

Le second terme de cette équation correspond au battement du champ diffusé et de l'oscillateur local. C'est ce terme qui oscille à la fréquence Ω . La modification d'indice de réfraction oscillant à la fréquence Ω liée au chauffage est :

$$\Delta n_{\Omega} = \frac{dn}{dT} \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa_m r} \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right) \quad [\text{II-18}]$$

La puissance utile du signal photothermique qui sera démodulée à Ω a été décrite dans la référence [68]. Nous n'en retiendrons ici que le résultat principal :

$$P_{PHI}(\Omega) = \eta\sqrt{\alpha}P_{sonde} \left[2\pi\sqrt{2}n \frac{dn}{dT} \frac{\sigma_{abs}I_{ch}}{C_m\rho_m\lambda_S^2\omega_S} \right] \times H(\Omega) \quad [\text{II-19}]$$

où P_{sonde} est la puissance du faisceau sonde, λ_S et ω_S sont respectivement la longueur d'onde et la pulsation de ce faisceau, η est le rendement de transmission des optiques, il dépend de la configuration expérimentale (montage en réflexion ou transmission), $H(\Omega)$ est une fonction traduisant la dépendance du signal en fonction de la fréquence de modulation et α est un facteur dépendant de la configuration expérimentale : il est égal au coefficient de réflexion³ R en configuration réflexion et au coefficient de transmission³ T en transmission.

Cette expression permet de décrire l'évolution du signal photothermique en fonction des propriétés thermiques de milieu environnant la nanoparticule C_m et $\frac{dn}{dT}$ que ce soit dans la configuration en transmission ou en réflexion.

II.1.4. Description du signal photothermique hétérodyne par effet de lentille thermique

Très récemment, le groupe de F. Cichos à Leipzig [70] a donné une autre image de l'origine du signal d'imagerie photothermique hétérodyne basée sur l'optique géométrique (effet de nano-lentille thermique). Ce modèle se place dans l'hypothèse où la fréquence de modulation du profil de température est basse, la description de ce profil est donc donnée par l'équation [II-11] [70-72]. Il est important de noter que l'effet de nano-lentille thermique ne permet pas de décrire la configuration du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne en réflexion mais seulement celle en transmission. Cette description présente néanmoins l'intérêt de décrire simplement le profil axial du signal.

Le profil d'indice de réfraction se réécrit sous la forme :

$$n(r) = n_0 + \frac{dn}{dT} \times \Delta T(r) = n_0 + \Delta n \frac{a}{r} \quad [\text{II-20}]$$

où

³ Défini par rapport à l'intensité des champs.

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa_m a} \quad [\text{II-21}]$$

Ainsi, la variation absolue de l'indice de réfraction autour de la nanoparticule est inversement proportionnelle à la distance radiale. Dans les conditions standards de l'expérience, pour lesquelles l'environnement de la nanoparticule est un solvant organique pour lequel $dn/dT < 0$ (voir Figure II-4), le profil d'indice autour de la nanoparticule peut donc être assimilé à celui d'une lentille divergente d'extension infinie.

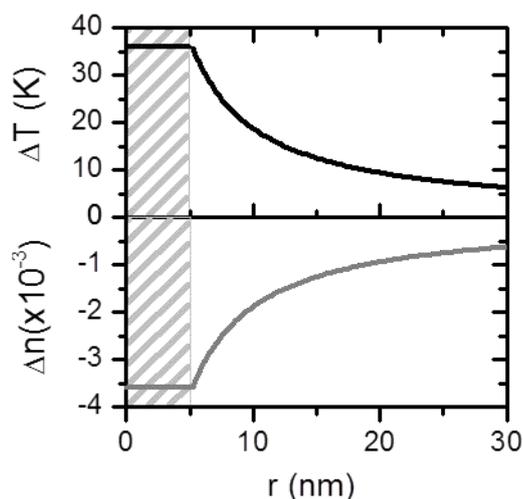


Figure II-4 : Profils de température et d'indice de réfraction autour d'une nanoparticule d'or de diamètre 10 nm.

En se plaçant dans le cadre de l'optique géométrique, on peut calculer la trajectoire des rayons lumineux du faisceau sonde à travers la lentille thermique décrite précédemment, il est alors possible de déterminer la distance focale de celle-ci : $f_{eff}(z_p) = \frac{n_0}{\Delta n} \frac{\omega_0^2}{4a} \left[1 + \left(\frac{z_p}{z_R} \right)^2 \right]$. La distance focale dépend de la variation de l'indice de réfraction au voisinage de la nanoparticule mais aussi des paramètres (largeur ω_0 et portée z_R) du faisceau sonde et de la distance entre le plan de focalisation du faisceau sonde est le plan de la nanoparticule z_p .

Ainsi, aux basses fréquences de modulation, le signal photothermique s'écrit simplement comme la différence d'intensité du faisceau sonde en champ lointain en la présence de la lentille thermique I_{th} et en l'absence de celle-ci I_0 . La connaissance de la distance focale de la lentille thermique permet de calculer les paramètres du faisceau sonde (ω , z_R ...) après la lentille thermique en champ lointain. L'intensité détectée sur la photodiode est proportionnelle à l'inverse de la largeur du faisceau. Dans la référence [70], le signal photothermique relatif est défini par :

$$\Phi = \frac{I_{th} - I_0}{I_0} \quad [\text{II-22}]$$

Son expression en fonction des paramètres des faisceaux de chauffage et sonde, ainsi que des paramètres thermiques du milieu environnant est :

$$\phi = \frac{4P_{ch}\sigma_{abs} \left[\frac{dn}{dT} \right]}{\pi^2 \kappa_m n_0 \omega_{0ch}^2 \omega_0^2} \left[1 + \left(\frac{z_p - \Delta z_f}{z_{Rch}} \right)^2 \right]^{-1} \left[1 + \left(\frac{z_p}{z_R} \right)^2 \right]^{-1} z_p \quad [\text{II-23}]$$

Où P_{ch} est la puissance du faisceau de chauffage, ω_{0ch} est la taille du faisceau dans son plan de focalisation et z_{Rch} est sa portée.

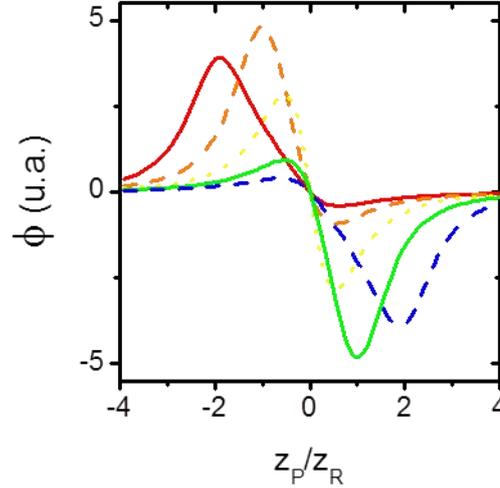


Figure II-5 : Profil axial du signal photothermique relatif pour plusieurs valeurs de $\Delta z_f/z_R$ allant de -2 à 2 par pas de 1 (du rouge au bleu) pour $dn/dT < 0$. Le signal photothermique est nul lorsque le faisceau sonde est focalisé dans le plan de la nanoparticule. Lorsque le faisceau de chauffage est focalisé à une distance $\Delta z_f = z_R$, le signal photothermique relatif est maximal.

Ce résultat retrouve la dépendance du signal photothermique en fonction de la variation élémentaire d'indice de réfraction du milieu environnant la particule et de la section efficace d'absorption de la nanoparticule décrite dans l'expression [II-19]. De plus, il revêt l'intérêt de mettre en évidence que le signal photothermique le long de l'axe optique dépend fortement de la distance entre les plans de focalisation des deux faisceaux Δz_f . Il révèle ainsi qu'il existe une distance entre les plans de focalisation des deux faisceaux optimale permettant de maximiser le signal comme présenté sur la Figure II-5. De plus le signal photothermique est nul lorsque le faisceau sonde est focalisé exactement dans le plan de la nanoparticule.

La description du signal photothermique par effet de lentille thermique permet de décrire ses variations axiales. Le profil théorique décrit à l'équation [II-23] a été observé expérimentalement [71]. Néanmoins, cette description n'est valable qu'aux basses fréquences de modulation.

Les deux approches pour la description du signal photothermique hétérodyne présentées dans cette partie sont complémentaires.

II.2. Imagerie photothermique hétérodyne de nanoparticules d'or dans une matrice d'huile de silicone

II.2.1. Dispositif expérimental

Nous allons tout d'abord décrire les éléments du dispositif expérimental standard de microscopie photothermique hétérodyne.

II.2.1.a. Montage optique

La Figure II-6 présente le dispositif expérimental d'imagerie photothermique hétérodyne. Le montage optique est assez similaire à un montage confocal à deux couleurs. Le laser de chauffage est un laser Nd:YAG (Neodymium Doped Yttrium Aluminium Garnet) doublé en fréquence émettant à 532 nm (proche de la résonance plasmon de surface de l'or). Le faisceau issu de ce laser est continu, il est modulé en intensité à la pulsation $\Omega/2\pi = 700$ kHz en prenant l'ordre 1 à la sortie d'un Modulateur Acousto-Optique (MAO) piloté par un générateur basses fréquences. Le faisceau sonde non-résonnant est issu d'un laser Hélium-Néon émettant à $\lambda_s = 632,8$ nm. Il est combiné au faisceau de chauffage grâce à un miroir dichroïque. Les deux faisceaux sont focalisés sur l'échantillon au moyen d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique ($\times 60$ ON=1,49). L'échantillon est monté sur une platine piézo-électrique 3D, les directions X et Y étant pilotées par l'ordinateur. La détection dépend de la configuration utilisée.

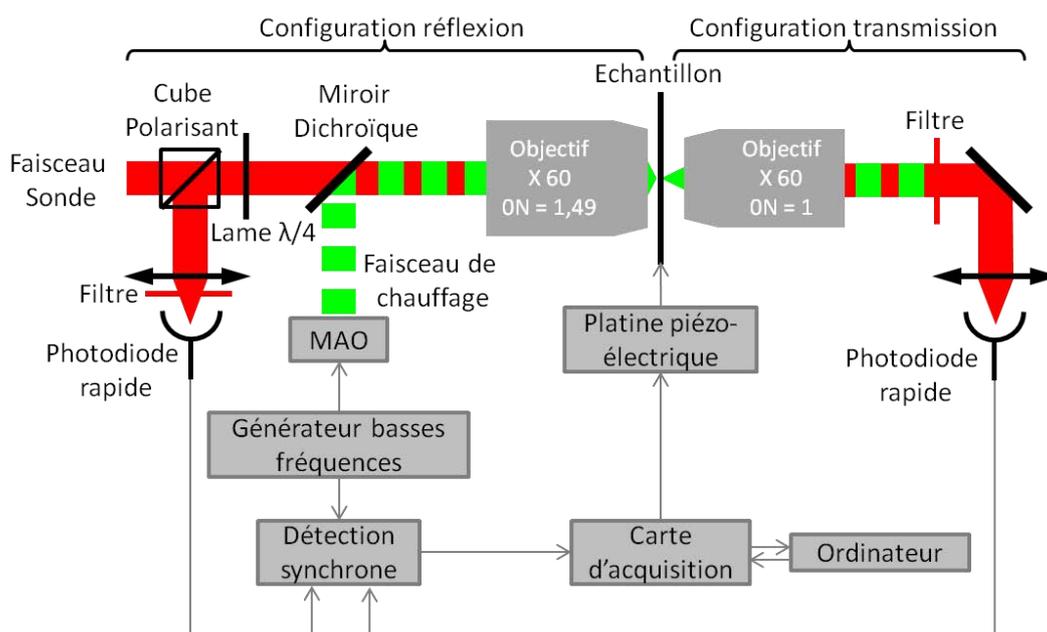


Figure II-6 : Schéma de principe du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne. MAO : modulateur acousto-optique, ON : ouverture numérique.

Détection en configuration réflexion

Le faisceau sonde est polarisé circulairement après son passage au travers du cube polarisant. Le champ rétrodiffusé et le champ sonde réfléchi à l'interface entre la lamelle de microscope et le milieu contenant les nano-objets sont renvoyés vers l'amont du dispositif. Ils sont alors réfléchis par le cube séparateur de polarisation. Nous détectons le

battement entre ces deux champs. La composante réfléchie du faisceau de chauffage est éliminée grâce à un filtre placé devant la photodiode.

La détection en configuration réflexion est utilisée afin de détecter des nano-objets proches de la surface de la lamelle de microscope. Pour des objets plus éloignés de la surface, le recouvrement entre le champ diffusé et le champ réfléchi n'est pas optimal. Le signal photothermique perd en intensité.

Détection en configuration transmission

Cette configuration est particulièrement intéressante pour la détection de nano-objets situés dans le volume d'un échantillon épais. Afin de collecter le signal photothermique vers l'avant, un second objectif de microscope à immersion dans l'eau ($\times 100$ ON=1) est placé au dessus de l'échantillon. Le champ diffusé vers l'avant ainsi que le champ sonde transmis à travers l'échantillon sont collectés par l'objectif de microscope et focalisés sur une photodiode rapide munie d'un filtre optique passe-haut permettant de bloquer le faisceau de chauffage. De la même manière que précédemment, nous détectons le battement de ces deux champs.

II.2.1.b. Acquisition des données

La photodiode est reliée à un amplificateur à détection synchrone qui permet d'extraire l'amplitude du signal photothermique à la fréquence $\Omega/2\pi$. Le signal est ensuite envoyé vers une carte d'acquisition de données (NIDAQ-NATIONAL INSTRUMENTS) reliée à un ordinateur. Cette carte permet aussi de piloter les déplacements du scanner piézo-électrique via une interface graphique créée sous LABVIEW au sein du groupe NANOPHOTONIQUE (Figure II-8).

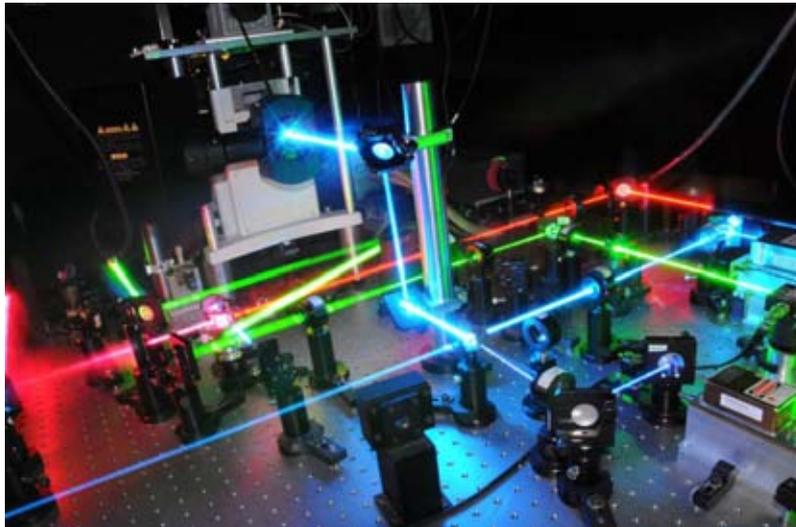


Figure II-7 : Montage optique de la méthode PHI

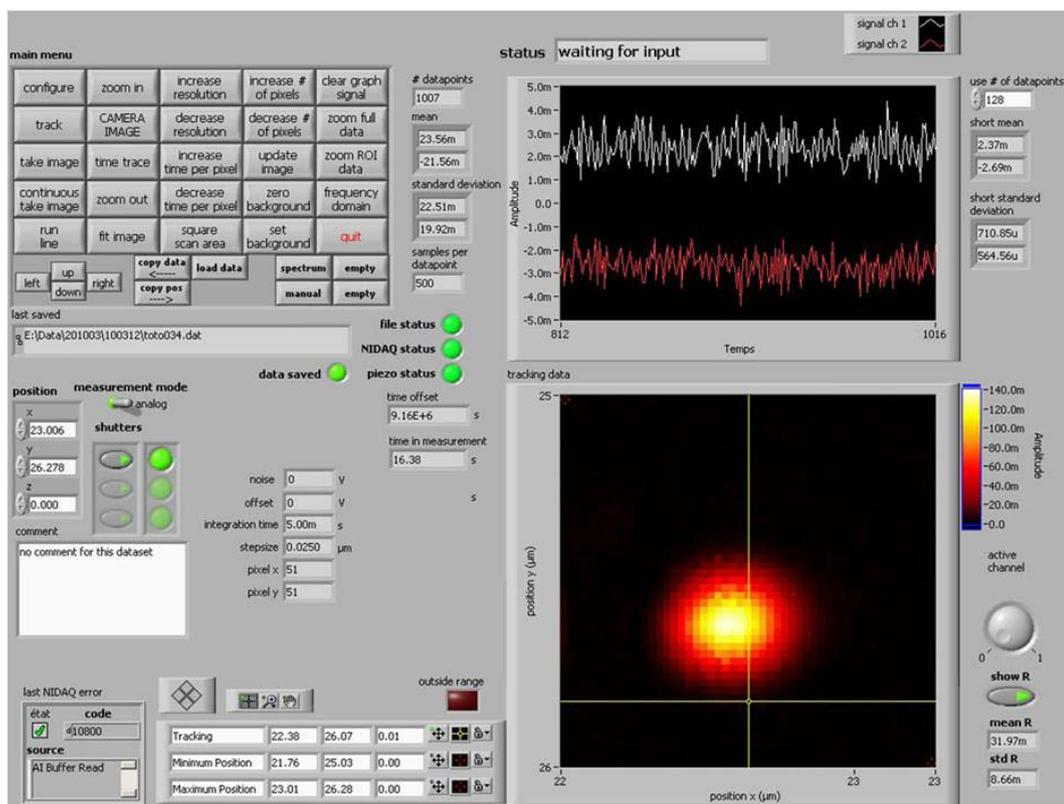


Figure II-8 : Interface graphique du programme d'acquisition des données.

II.2.2. Détection de nanoparticules d'or individuelles

II.2.2.a. Préparation des échantillons

Pour les expériences de détection de nanoparticules d'or individuelles par la méthode PHI, nous avons utilisé une solution colloïdale de Nano-Sphères (NS) d'or de 10 nm de diamètre commercialisée par SIGMA-ALDRICH. L'échantillon de nanoparticules utilisé a été caractérisé en Microscopie Electronique en Transmission (MET) avec l'aide d'Isabelle Ly (CRPP, Université Bordeaux 1). Nous analysons les clichés MET (Figure II-9 (a)) avec le logiciel IMAGEJ afin d'extraire la taille des nanoparticules. La Figure II-9 (b) présente l'histogramme des diamètres de nanoparticules d'or mesurés. Son analyse montre une distribution très étroite avec une valeur du diamètre des nanoparticules de 10 ± 1 nm.

Pour être imagées par la méthode PHI, les particules sont d'abord diluées dans une solution aqueuse de PVA (Poly-Vinyl-Alcool, un polymère) à 2% en masse. Une goutte de quelques dizaines de microlitres est déposée sur une lamelle en rotation à 2000 tours par minute. L'évaporation de l'eau fait que les nanoparticules sont insérées dans un mince film de polymère (dimension inférieure à r_{th}) avec une densité surfacique de l'ordre de $1 \mu\text{m}^{-1}$. L'échantillon est ensuite recouvert d'une huile de silicone afin d'optimiser la diffusion de la chaleur au voisinage de la nanoparticule (voir section II.3.1.b).

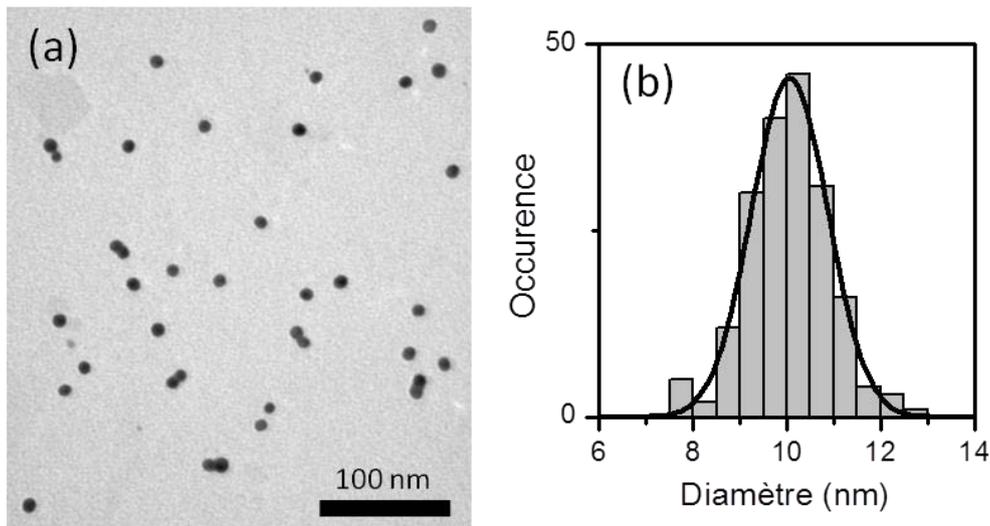


Figure II-9 : (a) : Image MET de la solution de nanoparticules d'or utilisée pour les expériences de microscopie PHI. (b) : Histogramme des diamètres de nanoparticules d'or mesurés sur les images MET. Cette distribution est ajustée par une gaussienne dont la valeur centrale est 10 ± 1 nm.

II.2.2.b. Critère d'unicité

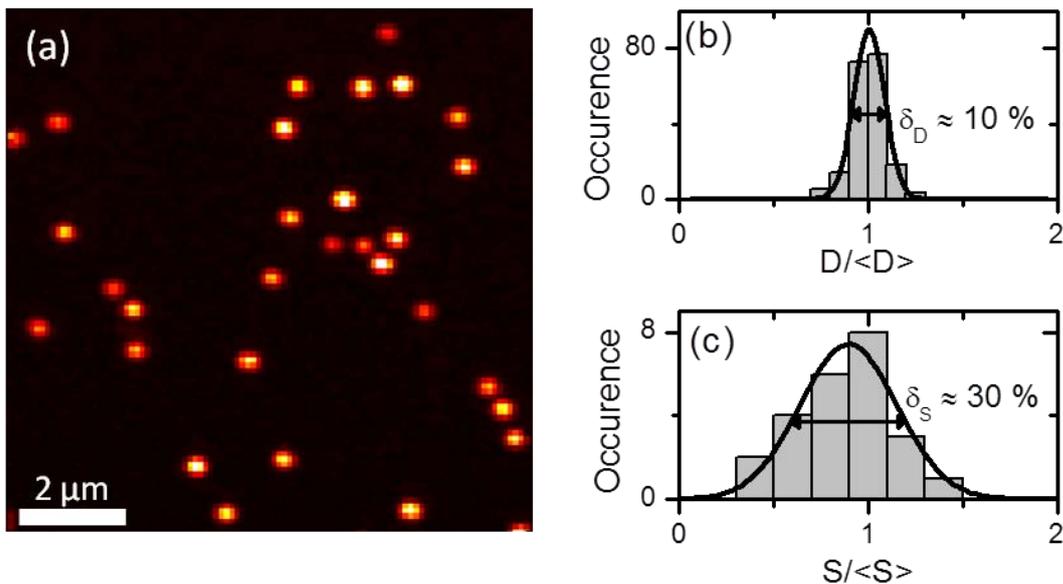


Figure II-10 : (a) Image photothermique hétérodyne de nanoparticules d'or de 10 nm dans la configuration transmission. (b) Histogramme des diamètres de nanoparticules d'or de 10 nm normalisé. (c) Histogramme des signaux d'imagerie photothermique hétérodyne mesurés pour 24 nanoparticules d'or de diamètre 10 nm de la même solution. Ces distributions sont ajustées par des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur est indiquée.

La Figure II-10 (a) présente l'image photothermique d'un échantillon de nanoparticules d'or de 10 nm acquise avec une intensité de chauffage de $0,6 \text{ MW/cm}^2$ et une intensité de sonde de 3 MW/cm^2 en configuration transmission, le temps d'intégration est de 5 ms/pixel. Le rapport signal à bruit (RSB) défini comme le rapport entre le signal maximum obtenu au niveau d'une nanoparticule et l'écart-type du fond est de l'ordre de 325.

Le signal photothermique d'une nanoparticule d'or est très élevé par rapport au fond si bien que la détection se fait sur fond noir ; la détection n'est pas sensible aux environnements diffusants. Il est également stable dans le temps. Les nanoparticules imagées sur la Figure II-10(a) sont issues de l'échantillon dont la caractérisation en microscopie électronique a été présentée au paragraphe II.2.2.a, elles ont donc un diamètre de 10 ± 1 nm soit une dispersion en taille de $\delta_D \approx 10\%$ comme présenté sur la Figure II-10(b).

Il faut à présent définir un critère afin de prouver la détection unique de ces nano-objets non-luminescents. Pour les nano-objets luminescents, le photoblanchiment et le clignotement sont des critères prouvant le caractère unique de ces objets. De tels critères ne peuvent bien évidemment pas être retenus pour l'unicité d'un nano-objet non luminescent.

Afin de dégager un critère fiable, nous étudions la distribution des signaux d'imagerie photothermique hétérodyne issus d'un grand nombre de nanoparticules de même taille moyenne. La section efficace d'absorption étant proportionnelle au volume d'une nanoparticule métallique, la dispersion des signaux photothermiques autour de leur valeur moyenne doit refléter la distribution en taille. En première approximation, une distribution en taille monodisperse et faiblement dispersée (écart type δ_D) induit donc une dispersion $\delta_S = 3 \delta_D$ du signal photothermique. Pour obtenir la dispersion des signaux d'imagerie photothermique hétérodyne nous utilisons une fonction MATLAB qui analyse une image du même type que celle présentée Figure II-10(a) et localise les pics de signaux. Chaque pic est ajusté à l'aide d'une fonction gaussienne à deux dimensions. L'aire sous la fonction d'ajustement est retenue comme étant le signal photothermique moyen pour un pic donné. La Figure II-10(c) montre que la distribution est monomodale avec une dispersion de l'ordre de $\delta_S \approx 30\%$. Le rapport entre la dispersion en signal et celle en taille est de 3 ce qui confirme qu'un point observé sur la Figure II-10 (a) est bien une nanoparticule d'or individuelle.

II.3. Stratégies pour améliorer la sensibilité de la méthode PHI

II.3.1. Quelques idées : analyse de l'équation du signal photothermique

D'après l'équation [II-17], en se restreignant au terme continu et au premier terme harmonique, la puissance incidente sur le détecteur s'écrit :

$$P_{totale} = \eta[\alpha P_{sonde} + 2P_{PHI}(\Omega) \times \cos(\Omega t + \varphi)] \quad [\text{II-24}]$$

où φ est un terme de phase. Nous rappelons que la puissance utile du signal photothermique est [68]:

$$P_{PHI}(\Omega) = \eta\sqrt{\alpha}P_{sonde} \left[2\pi\sqrt{2}n \frac{dn}{dT} \frac{\sigma_{abs}I_{ch}}{C_m\rho_m\lambda_S^2\omega_S} \right] \times H(\Omega)$$

L'intensité du courant délivré par la photodiode est donnée par $i_{totale} = g \times P_{totale}$ où g est le gain transimpédance de la photodiode exprimé en A/W. Seule la composante

oscillant à la fréquence Ω est démodulée par la détection synchrone, ainsi, en sortie de la photodiode, la composante utile du courant est donnée par :

$$i_{signal} = g \times P_{PHI}(\Omega) \quad [\text{II-25}]$$

En pratique, $i_{signal} \ll i_{totale}$, nous pouvons donc considérer que :

$$i_{totale} \approx g \times \eta \alpha P_{sonde} \quad [\text{II-26}]$$

Lorsque l'intensité du faisceau sonde est suffisamment forte, le bruit du dispositif d'imagerie photothermique peut atteindre la limite du bruit de photons (bruit de grenaille). Ainsi, le courant en sortie du détecteur suit une distribution poissonnienne, d'écart type proportionnel égal à :

$$i_B = \sqrt{2ei_{totale}/\Delta t} = \sqrt{\frac{2eg \times \eta \alpha P_{sonde}}{\Delta t}} \quad [\text{II-27}]$$

où e est la charge de l'électron et Δt le temps d'intégration.

Le rapport signal à bruit (RSB) en sortie de la détection synchrone est alors de la forme :

$$RSB = \frac{i_{signal}}{i_B} = \frac{g \times P_{PHI}(\Omega)}{\sqrt{\frac{2eg \times \eta \alpha P_{sonde}}{\Delta t}}} \quad [\text{II-28}]$$

Soit :

$$RSB = \sqrt{\frac{\eta g \Delta t}{2e}} \sqrt{P_{sonde}} \left[2\pi\sqrt{2n} \frac{dn}{dT} \frac{\sigma_{abs} I_{ch}}{C_m \rho_m \lambda_S^2 \omega_S} \right] \times H(\Omega) \quad [\text{II-29}]$$

A la vue de cette équation il apparaît clairement que l'augmentation du temps d'intégration permet d'améliorer la sensibilité du dispositif. C'est l'une des stratégies utilisée dans la référence [10]. Cependant, la stabilité mécanique du système ainsi que de l'échantillon d'intérêt peuvent devenir gênantes pour des temps d'intégration trop longs.

De plus, l'augmentation de l'intensité du faisceau de chauffage permet bien sûr l'amélioration de la sensibilité du dispositif d'imagerie photothermique. Cette stratégie a également ses limites. Par exemple, pour les nanoparticules d'or, une intensité d'excitation suffisamment forte et donc une forte élévation de la température induit une réduction de la résonance plasmon [73]. De plus, des expériences pompe sonde ont permis de montrer que le temps caractéristique de thermalisation des électrons de conduction est de l'ordre de la centaine de fs [64]. Lorsque la nanoparticule absorbe plus d'un photon durant le temps de thermalisation des électrons, on observe son endommagement. Pour des nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre, l'intensité de seuil est de l'ordre de 10 MW/cm².

II.3.1.a. Augmentation de la puissance du faisceau sonde.

Remarquons tout d'abord qu'en considérant que la diffusion par la sphère d'indice est isotrope, le rapport signal à bruit est indépendant de la configuration choisie (réflexion ou transmission). En effet, le RSB est indépendant du facteur α (équation [II-28]).

Lorsque la détection est limitée par le bruit de photons, il est intéressant d'augmenter le nombre de photons incidents sur le détecteur puisque le rapport signal à bruit est proportionnel à $\sqrt{P_{sonde}}$. Les meilleures sensibilités [7, 8, 10, 74] ont ainsi été obtenues pour des intensités du faisceau de sonde importantes. Une limite à l'augmentation de l'intensité du faisceau sonde est néanmoins le seuil de saturation de la photodiode de détection. En transmission, il est impossible d'utiliser des puissances de sonde trop importantes puisque la majorité de la puissance envoyée sur l'échantillon est collectée sur la photodiode. En réflexion, l'intensité du faisceau sonde utilisée peut être plus élevée car seule la composante du faisceau sonde réfléchi à la surface de l'échantillon (~ quelques %) est collectée vers la photodiode.

Une autre limitation réside dans le fait que le faisceau de sonde ne doit pas induire une élévation de la température du milieu trop importante (elle doit rester inférieure à celle induite par le faisceau de chauffage). Pour une nanoparticule de 10 nm dans une matrice d'huile de silicone avec un faisceau sonde issu d'un laser Hélium-Néon ($\lambda = 633$ nm), la puissance relative du faisceau de sonde ne doit pas dépasser $\sigma_{abs\ 532\ nm}/\sigma_{abs\ 633\ nm} \approx 11$. En utilisant par exemple un laser Ti :Saphir ($\lambda = 720$ nm) ce rapport peut être poussé à 74, la détection de nanoparticules d'or individuelles de diamètre 1,4 nm par la méthode PHI a été réalisée avec ce type de laser [7].

II.3.1.b. Optimisation des propriétés thermiques du milieu hôte

Le rapport signal à bruit du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne dépend également des propriétés thermiques du milieu hôte selon la relation :

$$RSB \propto n \left| \frac{dn}{dT} \right| \frac{1}{C_m \rho_m} \quad [\text{II-30}]$$

Le Tableau II-1 donne les valeurs de n , $\frac{dn}{dT}$ et C_m ainsi que de la figure de mérite $n \left| \frac{dn}{dT} \right| \frac{1}{C_m \rho_m}$ pour différents milieux hôtes.

Les valeurs de la figure de mérite définie à l'équation [II-30] nous montrent que les propriétés thermiques du milieu sont un paramètre crucial pour la détection photothermique hétérodyne. En effet, une amélioration de la sensibilité du signal photothermique d'un facteur 10 peut être réalisée lorsque les nanoparticules sont placées dans une matrice d'huile de silicone et non dans l'eau. Le facteur principal permettant de réaliser cette amélioration est le fait que le $\frac{dn}{dT}$ est 4 fois plus important pour l'huile de silicone que pour l'eau. De plus, la capacité thermique massique de l'huile de silicone est plus faible que celle de l'eau, ainsi, le profil d'indice de réfraction formé autour de la nanoparticule est moins étendu et la modification d'indice de réfraction est localement plus forte. Le signal photothermique hétérodyne est donc amélioré.

Milieu	n	$\frac{dn}{dT} \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$	$C_m \times 10^3$ [J.K ⁻¹ .kg ⁻¹]	$n \left \frac{dn}{dT} \right \frac{1}{C_m \rho_m}$ $\times 10^8$ [kg.J ⁻¹]
Air	1	-0,009	1,0	0,09
Verre	1,52	-0,125	0,86	2,21
Eau	1,33	-0,9	4,2	2,85
Huile de silicone	1,48	-4	1,8	32,9
Glycérol	1,473	-2,7	2,4	16,6

Tableau II-1 : Ordres de grandeur des paramètres thermiques pour différents milieux hôtes à 293 K. Ces valeurs sont extraites des références [69, 74-76].

La variation d'indice de réfraction avec la température pour les solvants organiques est limitée à des valeurs de l'ordre de $-5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Pour pousser encore la sensibilité de la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne, des systèmes présentant une modification de leur indice de réfraction plus importante pourraient être avantageux. Une telle modification pourrait être, par exemple, une transition de phase réalisée dans un cristal liquide. C'est cette stratégie que nous avons choisi pour exalter la sensibilité du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne.

II.3.2. Augmenter le dn/dT autour du nano-objet

II.3.2.a. Introduction aux cristaux liquides

Un cristal liquide est un état de la matière qui combine à la fois des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. Ainsi, un cristal liquide peut « couler » comme un liquide tout en exprimant les propriétés optiques d'un cristal (biréfringence). On distingue deux types de cristaux liquides :

- Un cristal liquide lyotrope est constitué de plusieurs espèces qui peuvent atteindre les propriétés de cristal liquide dans une certaine gamme de concentration. À titre d'exemple, des assemblages nanotubes de carbone/ADN ou surfactant forment des cristaux liquides lyotropes [77, 78].
- Un cristal liquide thermotrope est constitué d'une seule espèce qui présente des propriétés de cristal liquide dans une certaine gamme de température. Les molécules qui constituent ce type de cristaux liquides sont assez rigides et elles doivent avoir une certaine anisotropie (cylindres, bâtonnets ...).

Dans le contexte de l'exaltation de la sensibilité du dispositif d'imagerie photothermique, nous souhaitons tirer profit du gradient de l'indice de réfraction des cristaux liquides avec la température, nous nous intéresserons donc aux cristaux liquides thermotropes. À basse température, ces composés se trouvent dans une phase cristalline solide. Lorsque la température augmente, le cristal passe dans une phase liquide particulière : la phase nématique, elle est caractérisée par le fait que les molécules constituant le composé ne présentent pas d'ordre positionnel (c'est donc un fluide) mais

présentent un ordre orientationnel (les molécules sont orientées dans une direction donnée). Enfin, à plus haute température, le cristal liquide passe dans une phase sans ordre orientationnel appelée phase isotrope pour laquelle il présente les propriétés optiques d'un liquide. Les phases nématique et isotrope sont représentées schématiquement sur la Figure II-11.

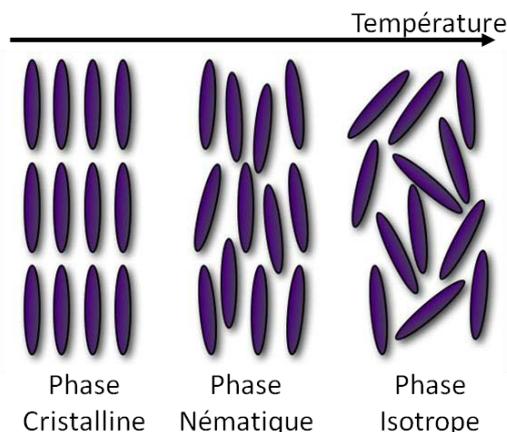


Figure II-11 : Orientation des molécules dans les différentes phases des cristaux liquides thermotropes.

En phase nématique, les cristaux liquides se comportent comme des matériaux uniaxes fortement biréfringents. On définit l'axe nématique du cristal liquide comme la direction d'orientation des molécules en phase nématique, c'est alors l'axe optique du cristal liquide. Lorsqu'un cristal liquide passe en phase isotrope, ses propriétés de biréfringence sont perdues.

II.3.2.b. Le 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl

Le 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) est un cristal liquide nématique couramment utilisé. Sa formule chimique est $C_{18}H_{19}N$. Le composé est représenté sur la Figure II-12. Le principal avantage du 5CB est que sa transition de phase cristalline/nématique a lieu proche de la température ambiante autour de 22,5 °C et la transition de phase nématique/isotrope a lieu autour de 32°C [79, 80]. Ce cristal est couramment utilisé dans les afficheurs à cristaux liquides car la phase nématique apparaît dans un domaine de température accessible.

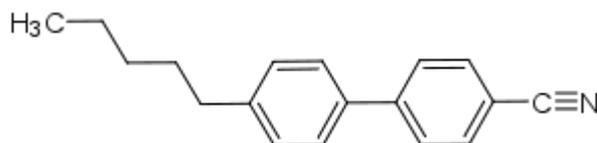


Figure II-12 : Molécule de 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) de longueur 20 Å.

L'indice de réfraction du 5CB dépend fortement de la température et de la direction de polarisation du faisceau incident par rapport à l'axe nématique (Figure II-13). En phase isotrope, le gradient d'indice de réfraction avec la température est $\frac{dn_{iso}}{dT} = -6 \times 10^{-4} K^{-1}$, une valeur significativement plus grande que celle de l'eau et du même ordre

de grandeur que celle de l'huile de silicone (voir Tableau II-2). En revanche, en dessous de la température de transition, un faisceau polarisé linéairement voit deux indices de réfraction distincts n_{\parallel} ou n_{\perp} selon que sa direction de polarisation est parallèle ou perpendiculaire à l'axe nématique.

Dans la phase nématique, le gradient d'indice de réfraction dans la direction parallèle à l'axe nématique $\frac{dn_{\parallel}}{dT}$ est 4 fois supérieur (en valeur absolue) au gradient d'indice de réfraction dans la direction perpendiculaire $\frac{dn_{\perp}}{dT}$. Sa valeur est 7 fois supérieure à celle de l'huile de silicone (voir Tableau II-2). De plus, à la transition de phase, un gradient encore plus important est observé (Figure II-13).

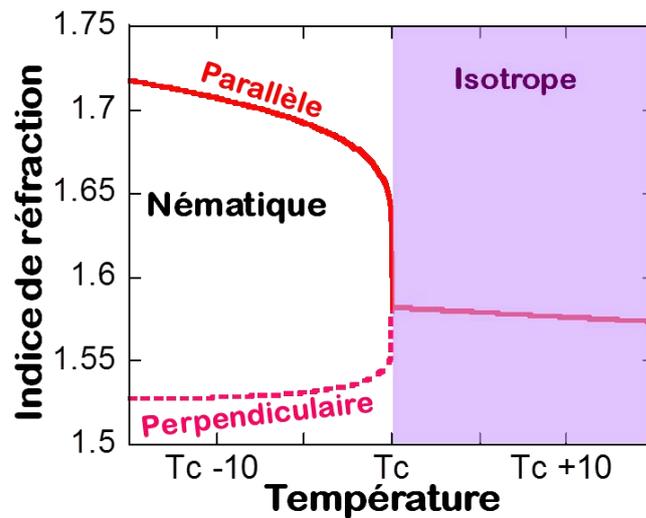


Figure II-13 : Évolution des indices de réfraction (ordinaire et extraordinaire) du 5CB avec la température.

Le 5CB constitue donc un milieu très intéressant qui pourrait permettre l'exaltation de la réponse photothermique de nano-objets individuels à température ambiante. En particulier, si le système est porté à une température proche de la température de transition de phase du 5CB, une exaltation très importante pourrait être observée.

Milieu	n	$\frac{dn}{dT} \times 10^{-4} [K^{-1}]$	$C_m \times 10^3 [J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}]$	$n \left \frac{dn}{dT} \right \frac{1}{C_m \rho_m} \times 10^8 [kg \cdot J^{-1}]$
Eau	1,33	-0,9	4,2	2,85
Huile de silicone	1,48	-4	1,8	32,9
5CB \perp	1,5	+6,37	1,9	51,6
5CB \parallel	1,72	-30,1	1,9	272

Tableau II-2 : Ordres de grandeur des paramètres thermiques pour différents milieux hôtes à 293 K. Ces valeurs sont extraites des références[79-83].

II.4. Exaltation de la réponse photothermique de nanosphères d'or par transition de phase d'un cristal liquide

II.4.1. Préparation des échantillons

Pour les expériences de détection de nanoparticules d'or individuelles en matrice de 5CB nous avons utilisé une solution colloïdale de nanoparticules d'or de diamètre nominal de 20 nm commercialisée par NANO-PARTZ. De la même manière que pour les particules de 10 nm de diamètre utilisées précédemment, cet échantillon a été caractérisé en microscopie électronique en transmission. L'analyse des clichés de TEM montre une distribution assez étroite mais avec une valeur du diamètre des nanoparticules de 28 ± 3 nm plus importante qu'attendue.

Une goutte de quelques dizaines de microlitres d'une solution de nanoparticules d'or dans le PVA est étalée à la tournette sur une lamelle de microscope. La lamelle a préalablement été nettoyée par plasma. Les nanoparticules sont ainsi déposées à la surface de la lamelle dans une fine couche de PVA (quelques nm). Ensuite, une goutte de quelques dizaines de microlitres d'une solution aqueuse de PVA à 1 % en masse est étalée à la tournette sur une seconde lamelle de microscope préalablement nettoyée par plasma. La couche de polymère ainsi formée sur la seconde lamelle est légèrement griffée avec du velours.

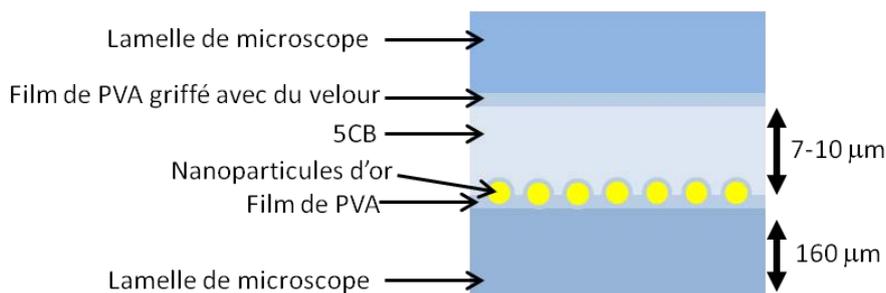


Figure II-14 : Représentation schématique d'un échantillon de nanoparticules d'or en matrice de 5CB. Le schéma n'est pas représenté à l'échelle pour plus de clarté.

Une goutte de cristal liquide 5CB (HEBEI MAISON CHEMICAL CO., LTD) est déposée sur la seconde lamelle immédiatement après cette opération. La lamelle contenant les nanoparticules est ensuite placée au dessus de la couche de 5CB (les nanoparticules en regard du 5CB). Une fois que le 5CB remplit l'espace entre les deux lamelles, son épaisseur est comprise entre 7 et 10 μm (épaisseur estimée). Enfin, nous utilisons de l'époxy pour sceller les lamelles. Pour plus de clarté, le schéma de la Figure II-14 présente les différentes couches de l'échantillon.

La Figure II-15 présente les images en champ noir d'échantillons préparés selon le protocole décrit précédemment sans griffer le film de PVA avec du velours (Figure II-15 (a)) et en griffant le film de PVA (Figure II-15 (b) et (c)) pour deux orientations de la polarisation incidente. Le fait de griffer le film de PVA avec du velours permet de créer un axe privilégié pour l'alignement des molécules de cristal liquide sur de larges domaines ($\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Cet alignement est mis en évidence par la biréfringence du cristal que l'on peut observer Figure II-15.

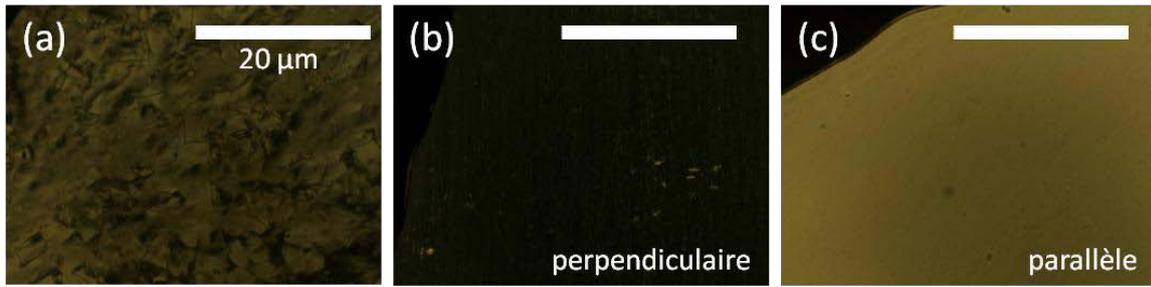


Figure II-15 : Images en champ noir d'échantillons préparés selon le protocole décrit à la section II.4.1 : (a) sans préparer la surface avec du velours, les molécules de 5CB ne sont pas alignées, et (b) et (c) lorsque les molécules sont alignées, on observe alors la biréfringence de l'échantillon qui ne transmet pas la lumière lorsque celle-ci est polarisée orthogonalement à son axe nématique (b).

La température de transition a été mesurée sur nos échantillons de films minces en observant l'évolution de la biréfringence avec la température. Nous obtenons $T_C = 32 \pm 1$ °C. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [79, 80].

II.4.2. Exaltation de la réponse photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm à température ambiante

II.4.2.a. Comparaison des signaux dans différents milieux

Les valeurs de la figure de mérite présentées au Tableau II-1 prédisent une augmentation du signal photothermique de nanoparticules d'or dans le 5CB par rapport aux mêmes particules dans l'eau ou l'huile de silicone. La Figure II-16 présente les images photothermiques de nanosphères d'or de 28 nm acquises dans différents milieux.

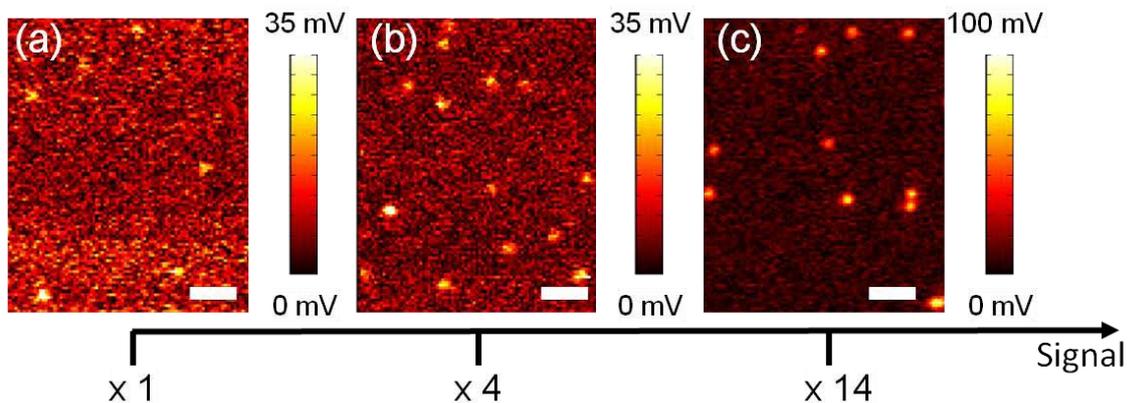


Figure II-16 : Images photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm acquises dans différents milieux : (a) dans l'eau, (b) dans l'huile de silicone et (c) dans le 5CB à température ambiante. Le temps d'intégration est de 12 ms/pixel, la barre d'échelle représente 1 μm. L'intensité de chauffage a été ajustée de manière à induire une élévation de la température à la surface de la nanoparticule de 2,5 °C. Dans l'eau, la puissance absorbée est trois fois supérieure.

La section efficace d'absorption d'une nanoparticule d'or dépend de l'indice optique de la matrice dans laquelle elle est placée (Figure II-17). Ainsi, afin d'avoir une comparaison pertinente du RSB obtenu dans chaque milieu, les images présentées Figure

II-16 ont été acquises pour une même puissance absorbée par les nanoparticules et non pour une même puissance du faisceau de chauffage. La puissance absorbée par chaque nanoparticule dans les différents milieux a été évaluée en mesurant directement la transmission du faisceau de chauffage par l'échantillon de nanoparticules de 28 nm. La puissance du faisceau de chauffage a été ajustée dans chaque milieu pour obtenir une puissance absorbée de 100 nW. Ceci correspond à une élévation de température de 2,5 °C à la surface de la nanoparticule.

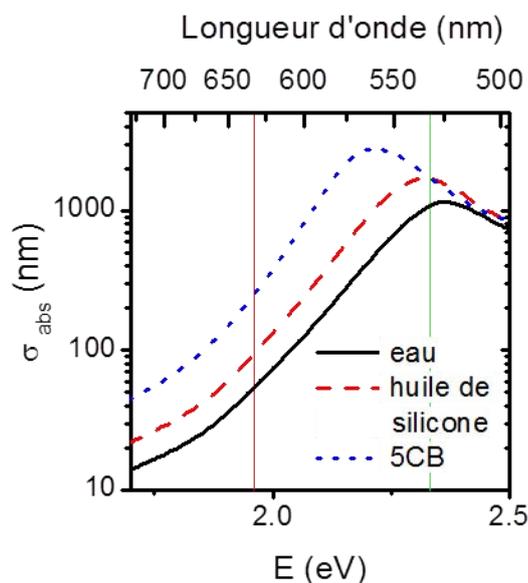


Figure II-17 : Spectres d'absorption d'une nanoparticule d'or de 28 nm dans différents milieux. La ligne verte indique la longueur d'onde du faisceau de chauffage, la ligne rouge celle du faisceau de sonde. Ces sections efficaces d'absorption ont été calculées grâce à la théorie de Mie qui sera présentée au chapitre 3 (p.85) de cette thèse.

Pour les trois images, la température de l'expérience est de 23°C et le faisceau de chauffage est polarisé linéairement dans la direction de l'axe nématique pour le cristal liquide. La puissance du faisceau sonde est choisie très faible (~ 100 – 200 μW) afin d'induire une hausse de la température < 2 °C à la surface de la nanoparticule. Dans ces conditions, la température reste inférieure à la température de transition de phase dans tout l'échantillon.

Dans les trois configurations, plusieurs images ont été acquises et nous obtenons la valeur moyenne de la distribution des signaux pour des nanoparticules individuelles selon la même méthode que celle décrite au paragraphe II.2.2.b. Les histogrammes des signaux sont représentés Figure II-18.

Une exaltation du signal photothermique est clairement observable sur les images présentées Figure II-16. Le cristal liquide permet d'augmenter le signal photothermique d'une nanoparticule moyenne d'un facteur 14 par rapport à l'eau et d'un facteur 4 par rapport à l'huile de silicone. Ici, l'exaltation de la réponse photothermique est liée à la valeur favorable du $\frac{dn_{\parallel}}{dT}$ pour l'axe nématique du cristal liquide et non à la transition de phase.

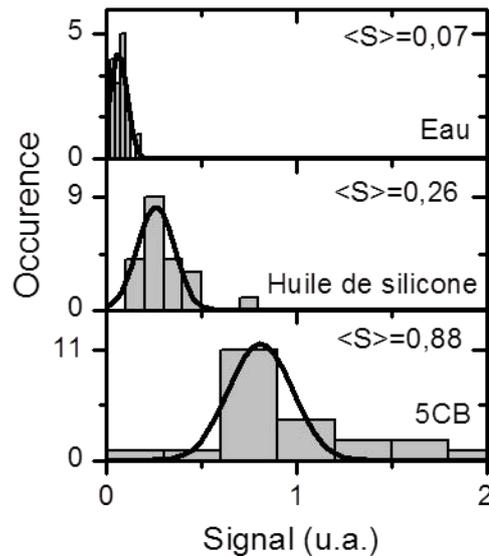


Figure II-18 : Histogrammes des signaux photothermiques de nanoparticules d'or de 28 nm acquises dans l'eau, l'huile de silicone et le 5CB pour une même puissance absorbée par la nanoparticule.

II.4.2.b. Dépendance du signal en fonction de la polarisation du faisceau incident

En phase nématique, le 5CB est un milieu biréfringent. L'évolution de l'amplitude et de la phase du signal photothermique doit donc être fonction de la direction de polarisation du faisceau incident par rapport à l'axe nématique. Nous avons étudié l'amplitude du signal obtenu sur une même particule en fonction de l'orientation de la polarisation du faisceau sonde incident (Figure II-19). Comme attendu, le signal maximal est obtenu lorsque le faisceau est polarisé parallèlement à l'axe nématique (configuration décrite précédemment), il diminue et s'annule pour un angle de $\pm 70^\circ$, puis ré-augmente jusqu'à un maximum secondaire moins intense pour une orientation orthogonale. L'amplitude relative des deux maxima est égale au rapport des gradients d'indice de réfraction pour une polarisation parallèle et orthogonale à l'axe nématique : $\frac{dn_{\perp}/dT}{dn_{\parallel}/dT} = 0,2$. Lorsque le signal s'annule le retard de phase cumulé sur l'axe nématique de dn_{\parallel}/dT (< 0) et l'avance de phase cumulée sur l'axe perpendiculaire de dn_{\perp}/dT (> 0) par le champ du faisceau sonde se compensent.

Le changement de signe se manifeste également sur l'évolution de la phase du signal démodulé acquis en sortie de l'amplificateur à détection synchrone. A $\pm 70^\circ$, la phase du signal démodulé passe de π à 0 (Figure II-19).

Cette étude en polarisation montre clairement que l'exaltation du signal photothermique décrite au paragraphe précédent provient de l'amplitude favorable du dn_{\parallel}/dT dans la phase nématique uniquement, sans atteindre la phase isotrope.

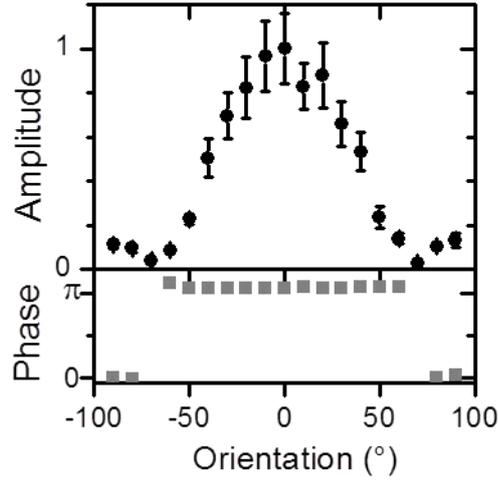


Figure II-19 : Évolutions de l'amplitude normalisée et de la phase du signal photothermique avec l'orientation de la polarisation du faisceau sonde incident par rapport à l'axe nématique.

II.4.2.c. Évolution du signal en fonction de la puissance absorbée

Afin de décrire les mécanismes mis en jeu dans l'exaltation du signal photothermique, nous avons étudié l'évolution de celui-ci pour une nanoparticule individuelle dans l'huile de silicone ou le 5CB en fonction de la température à la surface de la nanoparticule ΔT_S , c'est-à-dire de la puissance absorbée par la nanoparticule (Figure II-20). Dans le cadre du modèle décrit au paragraphe II.1.3 pour lequel, dans le plan de l'échantillon, on considère que le champ sonde est une onde plane diffusée par une faible variation de l'indice autour de la nanoparticule [68], la dépendance du signal en fonction de la variation de l'indice de réfraction est donnée par la formule suivante :

$$S_{PHI} \propto \int d^3\vec{r} \Delta n(r) \quad [\text{II-31}]$$

Pour des milieux ne présentant pas de transition de phase (tels que l'huile de silicone ou l'eau), le gradient d'indice de réfraction peut être considéré constant dans la gamme de température utilisée et la variation de l'indice de réfraction s'écrit :

$$\Delta n(r) = \frac{dn}{dT} \Delta T_S f(r) \quad [\text{II-32}]$$

où ΔT_S représente la variation de température à la surface de la nanoparticule, elle est proportionnelle à P_{abs} et $f(r)$ décrit l'évolution du profil de température avec la distance radiale à la nanoparticule (voir section II.1.2). Le signal photothermique suit alors la dépendance :

$$S_{PHI} \propto \frac{dn}{dT} \Delta T_S \int d^3\vec{r} f(r) \quad [\text{II-33}]$$

Il est proportionnel à ΔT_S donc à la puissance absorbée par la nanoparticule. Cette relation de linéarité est observée sur la Figure II-20 pour une nanoparticule dans l'huile de silicone.

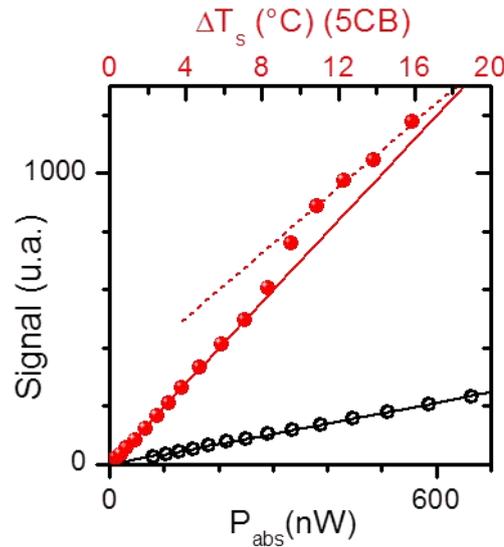


Figure II-20 : Évolution du signal photothermique d'une nanoparticule d'or individuelle en fonction de la puissance absorbée pour deux milieux environnants : le 5CB (en rouge) et l'huile de silicone (en noir). Ces évolutions sont enregistrées à une température ambiante de 23°C.

Dans le cas du 5CB, la relation de proportionnalité n'est plus valable sur toute la gamme de température, en effet, comme cela est observé Figure II-13, le gradient d'indice de réfraction dépend fortement de la température lorsque l'on approche la température de transition de phase. Tant que l'élévation de température à la surface de la nanoparticule ne permet pas d'atteindre la température de transition de phase, le signal photothermique est bien proportionnel à la puissance absorbée. Sur la Figure II-20, cela est observable pour $P_{abs} < 300 \text{ nW}$, $\Delta T_s < 9^\circ\text{C}$ soit $T_s < 32^\circ\text{C}$ (la température ambiante est de 23°C). La pente de la variation est plus élevée que dans le cas de l'huile de silicone car le gradient d'indice de réfraction est plus important (voir Tableau II-2).

Lorsque la température à la surface de la nanoparticule s'approche de la température de transition, $\frac{dn_{||}}{dT}$ dépend fortement de la température et donc de la distance à la nanoparticule. Dans ce régime, on observe une évolution super-linéaire du signal. De plus, la transition de phase peut se produire dans l'environnement immédiat de la nanoparticule induisant une variation locale drastique de l'indice de réfraction. La réponse photothermique autour de la nanoparticule est alors encore exaltée. Il est possible de retrouver la température de transition à partir de la variation de température à la surface de la NP ΔT_s pour laquelle le signal dévie de la linéarité. Cela se produit à une puissance absorbée $P_{abs} \approx 300 \text{ nW}$, ceci correspond à $\Delta T_s = 9^\circ\text{C}$ et donc à $T_c = 32^\circ\text{C}$.

Lorsque la température augmente encore, la transition de phase a lieu sur tout le volume défini par le faisceau sonde, l'évolution du signal redevient alors linéaire et suit une pente moins importante que pour les basses températures. En effet, le gradient d'indice dans la phase isotrope est beaucoup moins important.

Ce comportement global est compris lorsque l'on modélise le profil de température et la variation d'indice de réfraction autour de la nanoparticule. Ce profil est obtenu en résolvant l'équation de la chaleur pour les paramètres thermiques du 5CB pour une

puissance absorbée donnée (Figure II-21). La discontinuité de Δn_{\parallel} marque la limite de la région autour de la nanoparticule où l'échantillon subit la transition de phase à chaque période de modulation du faisceau de chauffage. Il apparaît que l'exaltation du signal photothermique est moins forte lorsque cette région est plus grande que le rayon du faisceau sonde (ici $R_{\text{faisceau}} \approx 100$ nm) soit pour $P_{\text{abs}} \gtrsim 800$ nW.

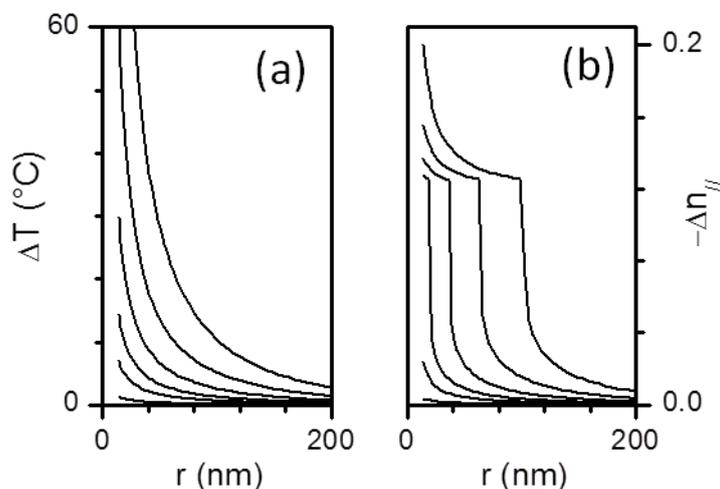


Figure II-21 : Profils théoriques de température (a) et d'indice de réfraction (b) pour différentes puissances absorbées : $P_{\text{abs}} = 20, 100, 200, 400, 800$ et 1600 nW.

Cette étude nous montre que l'exaltation potentielle du signal photothermique n'est pas parfaitement exploitée dans cette configuration expérimentale où la température globale de l'échantillon est la température ambiante (23°C). En effet, il est ici nécessaire d'utiliser d'importantes puissances de chauffage pour que le matériau entre en transition de phase. La transition de phase pourrait en revanche être induite par une puissance de chauffage beaucoup plus faible si l'échantillon était déjà à une température proche de la transition de phase où le gradient $\frac{dn_{\parallel}}{dT}$ est le plus fort. C'est cette configuration que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre. Pour ce faire, il a fallu contrôler la température globale de l'échantillon sous le microscope.

II.4.3. Exaltation de la réponse photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm proche de la transition de phase

II.4.3.a. Dispositif de chauffage

La transition de phase nématique/isotrope du 5CB ayant lieu autour de 32°C , il apparaît intéressant de rapprocher la température globale de l'échantillon de cette température. Pour ce faire, nous utilisons un dispositif de chauffage compatible avec une expérience de microscopie permettant de contrôler précisément la température de l'échantillon.

Le contrôle de la température de l'échantillon est réalisé grâce à deux éléments chauffants (résistants chauffants) entourant les deux objectifs de microscope (BIOSCIENCE TOOLS). La température de ces éléments peut être contrôlée par l'utilisateur grâce à un boîtier de commande (Figure II-22). Nous avons calibré ces éléments et il est

possible de déterminer la température de l'échantillon à partir des températures imposées aux éléments de chauffage grâce à la formule empirique suivante :

$$T_{\text{échantillon}} = T_{\text{ambiante}} + 0,4347 \times (T_{\text{bas}} - T_{\text{ambiante}}) + 0,1711 \times (T_{\text{haut}} - T_{\text{ambiante}}) \quad [\text{II-34}]$$

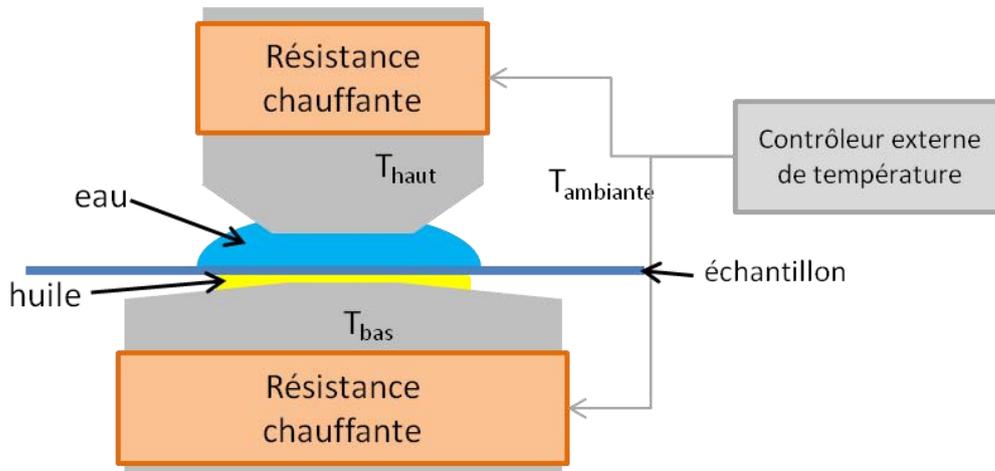


Figure II-22 : Schéma du dispositif de contrôle de la température globale de l'échantillon. Deux résistances chauffantes entourent les objectifs de microscope du haut et du bas. Le contrôleur externe permet à l'utilisateur de définir les températures T_{haut} et T_{bas} des deux objectifs de microscope.

II.4.3.b. Comparaison avec le signal à température ambiante

La Figure II-23 présente les images photothermiques hétérodynes de nanoparticules d'or de 28 nm acquises dans le 5CB pour deux températures de l'échantillon 23°C et 31°C. De la même manière qu'au paragraphe II.4.2.a, ces images sont acquises pour une intensité de chauffage de 10 kW/cm² correspondant à une puissance absorbée par une nanoparticule de 100 nW et à une élévation de température moyenne de 2,5 °C à la surface de la nanoparticule. Le faisceau de chauffage est polarisé linéairement, dans la direction de l'axe nématique (direction ordinaire) du cristal liquide.

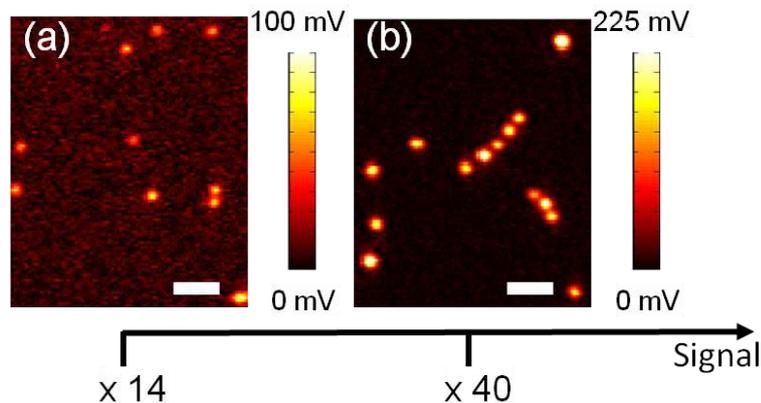


Figure II-23 : Images photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm acquises dans le 5CB pour différentes températures de l'échantillon : (a) à 23°C et (b) à 31°C. Le temps d'intégration est de 12 ms/pixel, la barre d'échelle représente 1 µm. L'intensité de chauffage a été ajustée de manière à induire une élévation de la température à la surface de la nanoparticule de 2,5 °C.

L'exaltation du signal photothermique liée au chauffage de l'échantillon est clairement visible. En effet, sur la Figure II-23 (b), la valeur du $\frac{dn_{||}}{dT}$ augmente du fait que le volume environnant la particule subit une transition de phase. Dans cette configuration une exaltation de la réponse photothermique d'une nanoparticule d'un facteur 40 est observée par rapport à l'eau. Par rapport au 5CB à température ambiante, le signal d'une nanoparticule moyenne augmente d'un facteur 3 (Figure II-24).

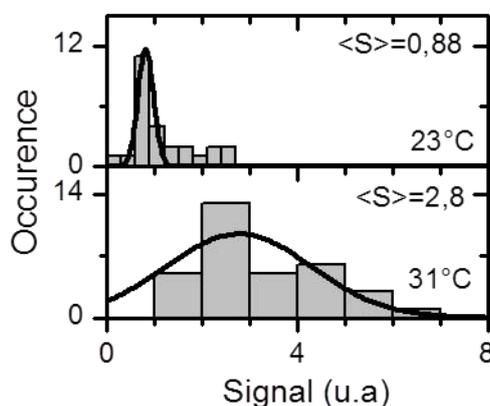


Figure II-24 : Histogrammes des signaux photothermiques de nanoparticules d'or de 28 nm acquies dans le 5CB à 23°C et 31°C.

II.4.3.c. Évolution du signal en fonction de la température de l'échantillon

Nous avons étudié l'évolution du signal photothermique en fonction de la température globale de l'échantillon pour une même puissance absorbée sur des nanoparticules d'or de 28 nm (Figure II-25). À température ambiante, le signal augmente avec la température suivant les variations de $\frac{dn_{||}}{dT}$ comme vu précédemment. Ensuite, Lorsque la température de l'échantillon atteint $T_C - \Delta T_S$, la transition de phase locale induit une augmentation drastique de $\frac{dn_{||}}{dT}$ à la surface de la nanoparticule. Cela conduit à une exaltation du signal plus prononcée. Le signal maximal est obtenu à la température T_{max} telle que ΔT_S induise la transition de phase sur tout le volume défini par le faisceau sonde, c'est-à-dire lorsque la température de transition T_C est atteinte sur les bords de ce volume. À chaque période de modulation, le milieu subit alors une transition de phase. Lorsque la température globale de l'échantillon augmente encore, tout le milieu passe en phase isotrope et le gradient d'indice de réfraction est beaucoup plus faible, le niveau du signal photothermique baisse.

Après l'établissement du régime permanent dans le cas du chauffage continu (section II.1.2.a), c'est-à-dire lorsque le profil de température est défini par :

$$T(r) = T_{\text{échantillon}} + \Delta T_S \frac{a}{r} \quad [\text{II-35}]$$

La température maximale est définie par :

$$T_{max} = T_{\text{échantillon}} + \Delta T_S \frac{a}{R_{\text{faisceau}}} \quad [\text{II-36}]$$

où a est le rayon de la nanoparticule et R_{faisceau} le rayon du faisceau dans le plan de l'échantillon. On a $a \ll R_{\text{faisceau}}$, ainsi, T_{max} est une mesure directe de la température de transition locale et il vient : $T_{max} = T_C = 31 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de la température de transition mesurée selon la méthode décrite au paragraphe II.4.1.

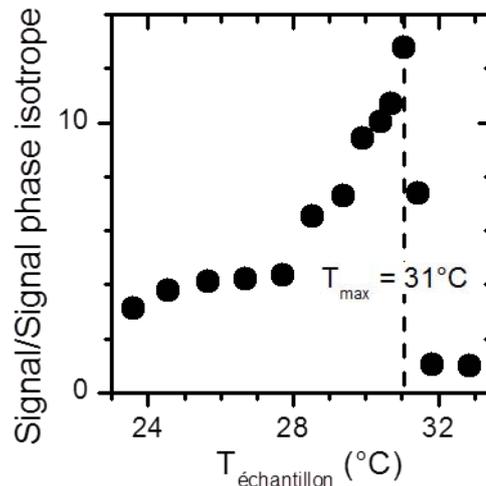


Figure II-25 : Signal photothermique de nanoparticules d'or de 28 nm dans le 5CB mesuré en fonction de la température globale de l'échantillon. L'intensité de chauffage est ajustée de manière à induire une hausse de température de $0,5^\circ\text{C}$ à la surface de la nanoparticule. L'exaltation maximale du signal est obtenue proche de la température de transition de phase.

II.4.3.d. Limitations : détection de nano-objets faiblement absorbants

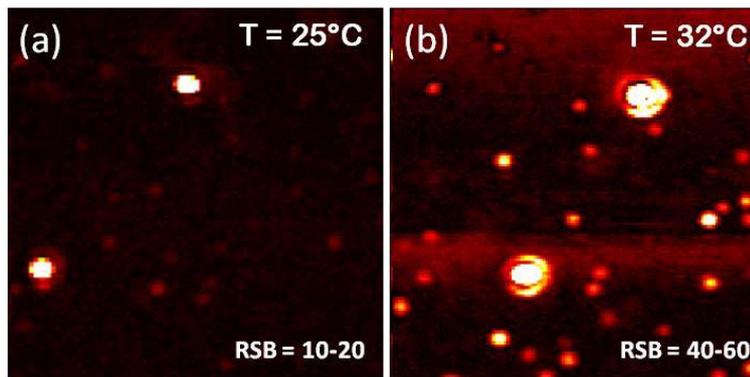


Figure II-26 : Images de nanocristaux semiconducteurs CdSe/ZnS de section efficace d'absorption $1,2 \text{ nm}^2$ et de nanoparticules d'or de 10 nm acquises par la méthode PHI en matrice de 5CB. (a) à 23°C et (b) 31°C . Les signaux importants correspondent aux nanoparticules d'or. Le passage à une température globale de l'échantillon de 32°C permet une amélioration du RSB d'un facteur 4 mais le fond de l'image devient inhomogène.

La détection de nanoparticules d'or individuelles dans le 5CB à une température proche de la température de transition permet d'exalter la réponse photothermique d'un

facteur 40 par rapport à l'eau et d'un facteur 10 par rapport à l'huile de silicone. Ce dispositif semble très prometteur pour la détection de nano-objets très faiblement absorbants. Le dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne a permis de détecter des nanoparticules d'or de diamètre 1,4 nm dans l'huile de silicone de section efficace d'absorption de 0,5 nm² à 532 nm avec un rapport signal à bruit de l'ordre de 10 [7]. Notre nouveau dispositif utilisant la transition de phase devrait donc nous permettre de détecter des nano-objets peu absorbants comme les molécules ou de plus petites nanoparticules. Nous avons cependant dû faire face à une difficulté provenant de l'emploi du 5CB.

À la différence de l'huile de silicone, les molécules de 5CB absorbent en effet à 532 nm de manière non négligeable. Ceci induit un fond inhomogène dans les images qui masque le signal photothermique hétérodyne des très petits nano-absorbeurs. Nous avons testé notre dispositif sur des nanocristaux semiconducteurs. La Figure II-26 présente les images photothermiques de nanocristaux semiconducteurs de section efficace d'absorption $\sigma_{abs} = 1,2 \text{ nm}^2$ acquises dans le 5CB à 25°C et 31°C ainsi que de nanoparticules d'or de 10 nm. Les nanoparticules d'or donnent les forts signaux. S'il est possible de détecter ces nanocristaux avec un excellent rapport signal à bruit (40 à 60), il apparait que le fond des images n'est pas homogène. Cela est dû à l'absorption par les molécules de 5CB qui ne sont pas en concentration parfaitement uniforme sur tout le volume de l'échantillon. Pour des molécules de section efficace d'absorption de 0,04 nm², le rapport signal sur fond attendu est de l'ordre de 1 à 2, cela rend leur détection très difficile.

II.5. Bilan du chapitre 2

La méthode PHI permet de détecter des nano-objets individuels avec une grande sensibilité grâce à l'effet photothermique. Le signal photothermique dépend fortement du milieu environnant la nanoparticule et notamment de la valeur du gradient d'indice de réfraction $\frac{dn}{dT}$ de ce milieu. Les cristaux liquides thermotropes permettent d'accéder à des valeurs du $\frac{dn}{dT}$, un ordre de grandeur plus importantes que les solvants organiques à température ambiante. Proche de la transition de phase nématique/isotrope, la valeur du $\frac{dn}{dT}$ est encore exaltée.

La démonstration de cet effet a été réalisée grâce à l'utilisation du 5CB comme milieu environnant la nanoparticule. Nous avons obtenu une exaltation du signal photothermique d'un facteur 4 dans la phase nématique du 5CB par rapport à l'huile de silicone. Notons qu'un résultat similaire a été obtenu par le groupe de S. Link (Rice University, USA) [84] simultanément à ce travail.

De plus, nous avons mis en évidence une exaltation supplémentaire lorsque l'échantillon est porté à une température proche de la température de transition de manière à ce que le chauffage modulé induise une transition de phase locale à chaque période de modulation. Dans cette situation, le signal photothermique d'une nanoparticule

a été multiplié par un facteur 10 par rapport à une nanoparticule identique dans l'huile de silicone.

L'utilisation du 5CB a cependant montré une limitation : son absorption dans le visible masque le signal de nano-objets de section efficace d'absorption inférieure à $\sim 0,5$ nm². Nous n'avons donc pas pu pousser la sensibilité de la méthode PHI par rapport aux meilleurs résultats obtenus précédemment [7, 10] mais il s'agit d'ores et déjà d'une preuve de principe que l'utilisation d'un milieu à transition de phase est une approche prometteuse pour détecter les plus petits objets absorbants. L'emploi de matériaux à transition de phase non absorbants pourrait permettre de surmonter cet obstacle.

III. Chapitre 3

Absorption directe modulée

Au cours du chapitre 2, la méthode d'Imagerie Photothermique Hétérodyne a été décrite. Cette méthode est la plus sensible pour détecter des nano-objets individuels *via* leur absorption (molécules uniques [10], nanocristaux semiconducteurs, nano-sphères d'or [7], nanotubes de carbone monoparois [9, 52]...). De plus, elle est particulièrement bien adaptée à l'imagerie dans les échantillons biologiques car insensible au fond diffusant. Elle repose en revanche sur l'effet photothermique et constitue en ce sens une méthode de détection indirecte des propriétés d'absorption des nano-objets. Or, de manière générale, le signal photothermique n'est pas seulement lié à la section efficace d'absorption des nano-objets, il est également fonction de la géométrie des objets, de leurs propriétés de conduction de la chaleur ainsi que des propriétés de conduction de la chaleur leur environnement. Nous avons pu voir au chapitre 2 (p.51) que l'on pouvait jouer sur les propriétés du milieu environnant pour améliorer le signal PHI.

Désormais, nous ne nous plaçons plus dans la perspective de la détection la plus sensible de nano-objets individuels comme avec la méthode PHI mais dans celle de la mesure quantitative de leurs propriétés d'absorption. Comme nous le verrons au chapitre 4, le but principal sera d'obtenir une valeur absolue de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone.

Pour ce faire nous présenterons dans ce chapitre une version optimisée de la méthode de détection de nano-objets individuels *via* l'absorption développée en 2004 par Arbouet et al. [53] : la méthode d'absorption directe modulée. La sensibilité de cette technique sera testée sur un échantillon de nanoparticules d'or de 10 nm et nous démontrerons la validité de cette méthode pour la mesure de la section efficace d'absorption de nano-objets individuels.

III.1. Principe de la méthode d'absorption directe modulée

III.1.1. Sections efficaces d'absorption et d'extinction d'un nano-objet individuel

La méthode d'absorption directe modulée repose sur un principe équivalent aux mesures basiques d'absorbance. Un faisceau laser est focalisé sur un échantillon contenant un nano-objet isolé. Le signal transmis est ensuite détecté. Dans le régime des faibles absorptions, l'expression de la puissance transmise P_{trans} en fonction de l'intensité incidente I_{inc} et de la puissance incidente P_{inc} est la suivante :

$$P_{trans} \approx P_{inc} - \sigma_{ext} I_{inc} \quad [\text{III-1}]$$

où σ_{ext} est la section efficace d'extinction du nano-objet à la longueur d'onde considérée.

Les deux principales contributions à l'extinction du faisceau sont l'absorption et la diffusion. Ces phénomènes sont très bien compris pour un nano-objet sphérique [26]. Dans ce cas, la théorie prédit que, lorsque sa taille diminue, sa section efficace d'absorption σ_{abs} décroît beaucoup moins vite ($1/r^3$) que sa section efficace de diffusion σ_{diff} ($1/r^6$). Le rapport $\sigma_{abs}/\sigma_{diff}$ décroît comme le cube du rayon de cet objet comme cela a été décrit dans le chapitre d'introduction de ce manuscrit (p.12). Dans la pratique la section efficace d'extinction d'une nanoparticule sphérique de faible dimension (diamètre inférieur à 40 nm) peut être identifiée à sa section efficace d'absorption :

$$\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs} \quad [\text{III-2}]$$

III.1.2. Coefficient d'absorption

Pour donner un ordre de grandeur des puissances absorbées par divers nano-objets, nous définissons le coefficient d'absorption comme le rapport entre la puissance absorbée P_{abs} et la puissance incidente :

$$A = \frac{P_{abs}}{P_{inc}} \approx \frac{\sigma_{abs} I_{inc}}{P_{inc}} \approx \frac{\sigma_{abs}}{S_{spot}} \quad [\text{III-3}]$$

où S_{spot} est la surface du faisceau au niveau du nano-objet. Considérons un faisceau de longueur d'onde 561 nm (conditions de l'expérience) focalisé à l'aide d'un objectif d'ouverture numérique $ON = 1,4$: dans le meilleur des cas⁴, le rayon de la tache d'Airy⁵ est alors :

$$r_{Airy} = \frac{0,61\lambda}{ON} \approx 200 \text{ nm} \quad [\text{III-4}]$$

⁴ Le faisceau incident sur l'objectif de microscope est plus large que la pupille d'entrée de l'objectif, la taille du faisceau dans le plan du nano-objet est donc donnée par le pouvoir de résolution de l'objectif de microscope.

⁵ Fonction d'étalement du faisceau laser

Au cours du premier chapitre de cette thèse, nous avons donné les ordres de grandeur correspondant aux sections efficaces d'absorption pour différents nano-objets. Les coefficients d'absorption correspondants sont rassemblés dans le Tableau III-1. Nous voyons d'ores et déjà que ces valeurs sont très faibles, inférieures aux fluctuations d'intensité typiques des lasers (~ 0,1 % pour les lasers plus bas bruit). De si petites absorptions sont très difficilement détectables directement.

Nano-objet	Section efficace d'absorption à résonance	Coefficient d'absorption
Chromophore Ex : Cy3	0,05 nm ² @ 552 nm	0,4 10 ⁻⁶
Nanocristal semiconducteur CdSe/ZnS [85]	0,1 nm ² @ 488 nm	10 ⁻⁶
Nano-sphères d'or (dans l'huile de silicone) :		
1,4 nm	0,1 nm ² @ 530 nm	10 ⁻⁶
5 nm	10 nm ² @ RPS	10 ⁻⁴
10 nm	80 nm ² @ RPS	6 10 ⁻⁴
20 nm	640 nm ² @ RPS	5 10 ⁻³
28 nm	1700 nm ² @ RPS	10 ⁻²
SWNT (6,5) de 200 nm (estimation)	~ 20 nm ² @ S22 [86]	~ 10 ⁻⁴

Tableau III-1 : Sections efficaces d'absorption de divers nano-objets. RPS : Résonance plasmon de surface.

III.1.3. Modulation de l'absorption.

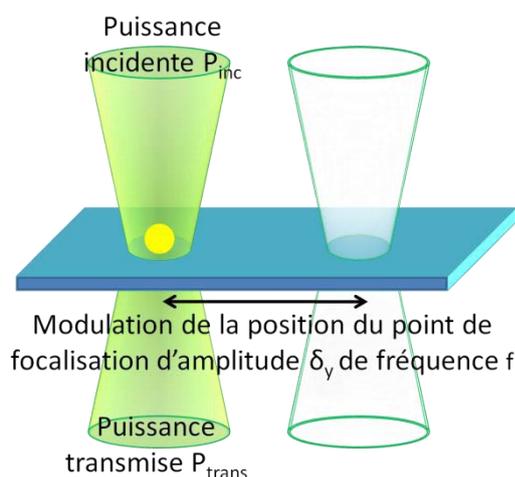


Figure III-1 : Schéma de principe de la méthode de détection de nano-objets individuels via la modulation de l'absorption

La méthode proposée est basée sur la modulation de l'absorption. Cela consiste à moduler rapidement la position relative du faisceau par rapport au nano-objet. On se place ainsi dans une gamme de fréquences du spectre de bruit du laser plus favorable (voir section III.2.1.b). Les fluctuations d'intensité du faisceau non dues à l'absorption du nano-objet sont alors réduites. La détection de la puissance transmise à la fréquence de

modulation donne accès à la différence de transmission induite par le système avec et sans le nano-objet. La Figure III-1 illustre ce principe.

De manière plus quantitative, en se plaçant dans le référentiel où le faisceau est immobile, on considère un nano-objet situé à une position (x, y) dans un plan perpendiculaire au faisceau incident. La dimension du nano-objet dans la direction (Oy) est très petite devant la taille du faisceau. Si $I(x, y)$ est l'intensité du laser au point considéré, la puissance transmise dépend de la puissance du faisceau incident comme :

$$P_{trans} \approx P_{inc} - \sigma_{ext} I(x, y) \quad [III-5]$$

La position du nano-objet est maintenant modulée à la fréquence f dans la direction (Oy) . L'amplitude de modulation est δ ainsi : $y(t) = y + \delta \sin(2\pi ft)$, la puissance transmise s'écrit alors :

$$P_{trans} \approx P_{inc} - \sigma_{ext} I(x, y + \delta \sin(2\pi ft)) \quad [III-6]$$

En faisant l'hypothèse que δ est petite devant la taille du faisceau, le développement limité au second ordre en δ donne :

$$P_{trans} \approx P_{inc} - \sigma_{ext} I(x, y) - \sigma_{ext} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x,y)} \delta \sin(2\pi ft) - \frac{1}{2} \sigma_{ext} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x,y)} \delta^2 \sin^2(2\pi ft) \quad [III-7]$$

L'expression de la puissance transmise contient donc un terme oscillant à f (*resp.* $2f$), proportionnel à la dérivée première (*resp.* seconde) du profil d'intensité du faisceau incident le long de la direction de déplacement de la particule. Lorsque l'échantillon est déplacé le long d'une ligne dans la direction de modulation de la position du nano-objet, le signal à la fréquence f est de la forme : $-(\partial I(x, y)/\partial y)$. De même, en détectant le signal à la fréquence $2f$, le signal obtenu est de la forme $-(\partial^2 I(x, y)/\partial y^2)$. L'allure de ces signaux le long d'une ligne est décrite sur la Figure III-2. Dans la pratique, il reste à déterminer la manière de moduler la position du nano-objet par rapport au faisceau.

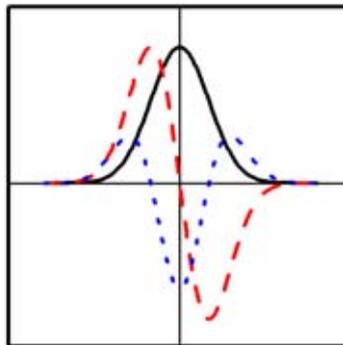


Figure III-2 : Allure des dérivées première (---) et seconde (···) du profil d'intensité gaussien du faisceau (—)

III.1.4. Comment moduler la position du nano-objet par rapport au faisceau ?

III.1.4.a. Moduler la position de l'échantillon

Le dispositif expérimental décrit dans la référence [53] utilise une cale piézo-électrique vibrant à une fréquence de 1,5 kHz pour moduler la position de l'échantillon par rapport à un faisceau fixe. Le faisceau transmis est ensuite détecté à l'aide d'une photodiode suivie par un amplificateur à détection synchrone. Grâce à cette technique les auteurs ont pu détecter des nanoparticules d'or de 10 nm à leur résonance plasmon de surface, ils ont aussi effectué la mesure de la section efficace d'absorption de ces particules individuelles.

La sensibilité obtenue par Arbouet et al. est manifestement limitée par la fréquence de modulation de la cale piézo-électrique. En effet, un tel dispositif ne peut pas vibrer à une fréquence supérieure à 2 kHz. Dans la gamme de fréquences de modulation utilisées, les bruits du laser sont non négligeables et le système peut être sujet à des vibrations mécaniques.

III.1.4.b. Moduler la position du faisceau

Nous proposons ici de moduler spatialement le point de focalisation du faisceau sur l'échantillon plutôt que de moduler la position du nano-objet. Comme nous allons le voir ceci présente l'avantage de pouvoir atteindre des fréquences de modulation beaucoup plus importantes que le dispositif présenté dans la partie précédente. Un Modulateur Acousto-Optique (MAO) modulé en fréquence sera utilisé pour défléchir le faisceau en amont de l'objectif et ainsi déplacer le point de focalisation dans le plan de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un MAO repose sur la diffraction des ondes lumineuses par une onde acoustique. Un transducteur alimenté par un signal radiofréquence (RF) est à l'origine de la propagation d'une onde acoustique dans un cristal. Cela induit la présence de zones de compression et de dépression qui modifient l'indice de réfraction local. Le réseau d'indice qui a été inscrit a la capacité de diffracter la lumière comme un réseau traditionnel. Le pas du réseau est déterminé par la fréquence de l'onde acoustique. L'efficacité de diffraction est fonction de l'amplitude de cette même onde. Le signal modulé en fréquence est généré par un VCO⁶.

La bande passante de ce type de dispositif est très grande, de l'ordre de la centaine de kHz. À ces fréquences, le bruit du laser est en général faible et l'on s'affranchit des vibrations mécaniques. Le niveau de bruit devrait donc diminuer et le rapport signal à bruit s'améliorer par rapport à la stratégie décrite précédemment (section III.1.4.a).

III.2. Dispositif expérimental

III.2.1. Montage optique

⁶ Voltage Contrôle Oscillator : c'est un système électronique qui génère un signal dont la fréquence varie proportionnellement à la tension d'entrée. Ainsi une modulation d'amplitude de la tension d'entrée correspond à une modulation de fréquence du signal de sortie.

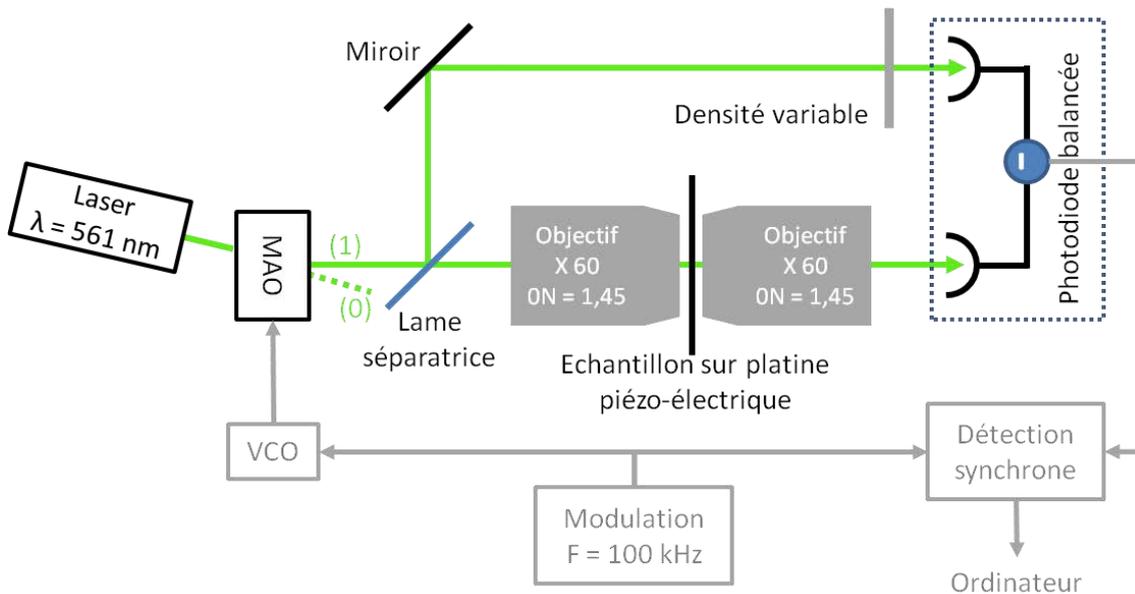


Figure III-3 : Schéma simplifié du dispositif expérimental d'absorption directe modulée

La Figure III-3 présente les éléments essentiels du dispositif d'absorption directe modulée. Nous avons utilisé un laser solide pompé par diode émettant à 561 nm (COMPASS LASER-COHERENT). Un modulateur acoustique piloté par une onde acoustique dont la fréquence oscille autour de 80 MHz à la fréquence de modulation 100 kHz permet de défléchir ce faisceau. Le premier ordre de diffraction est sélectionné à l'aide d'un trou de filtrage puis séparé en deux : faisceau sonde (Figure III-4) et faisceau de référence.

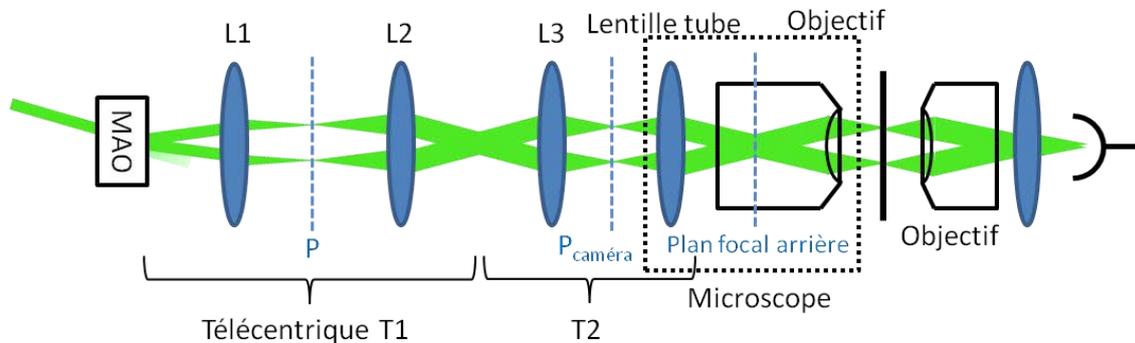


Figure III-4 : Chemin du faisceau sonde d'absorption directe modulée. Le dispositif optique télécentrique permettant de réaliser le transfert d'image du point de déflexion du faisceau dans le MAO vers le plan focal arrière de l'objectif est représenté. Les deux faisceaux représentent les deux positions extrêmes du faisceau défléchi. Le schéma optique n'est pas réalisé à l'échelle de manière à faciliter sa lecture.

Sur le trajet du faisceau sonde, deux dispositifs télécentriques successifs permettent de conjuguer le plan de déflexion du faisceau dans le MAO et le plan focal arrière de l'objectif de manière à ce que le faisceau sonde soit focalisé dans le plan de l'échantillon et se déplace orthogonalement à ce plan (Figure III-4). Le premier télécentrique (T1) composé des lentilles L1 et L2 permet de réaliser le transfert d'image du point de déflexion des faisceaux dans le MAO vers le plan intermédiaire P. Notre dispositif est mis en place sur un microscope inversé commercial (NIKON-Eclipse TiU). Ce microscope

dispose de ports caméras pour lesquels il existe un plan $P_{\text{caméra}}$ bien identifié et facilement repérable, parfaitement conjugué avec le plan focal arrière de l'objectif. Un second télécentrique (T2) composé de la lentille L3 et de la lentille tube du microscope permet de réaliser le transfert d'image du plan P vers le plan focal arrière de l'objectif. La lentille L3 focalise les faisceaux en sortie de T1 dans le plan $P_{\text{caméra}}$.

Le faisceau sonde, collimaté dans le plan focal arrière de l'objectif, est focalisé dans le plan du nano-objet par un objectif de grande ouverture numérique ($ON = 1,45$ dans l'huile). Le faisceau transmis est collecté grâce à un second objectif de microscope ($ON = 1,45$ dans l'huile) placé au dessus de l'échantillon puis focalisé sur l'une des voies d'une photodiode balancée (NEWFOCUS - 2107). Nous utilisons des objectifs à immersion de manière à collecter le maximum de signal transmis. De plus, l'huile à immersion à un indice optique très proche de celui du verre de la lamelle de microscope. Cet accord d'indice permet de réduire de façon drastique la diffusion de la lumière par les aspérités à la surface de la lamelle.

Le faisceau de référence est lui aussi dirigé vers la photodiode balancée. Une densité continument variable placée devant le détecteur de la voie de référence permet d'ajuster l'intensité de manière à équilibrer les deux voies de la détection pour éliminer les bruits usuels de façon optimale. Le photocourant différentiel est enfin envoyé vers un amplificateur à détection synchrone qui extrait le signal oscillant à la fréquence de modulation.

Le dispositif expérimental est piloté par une interface utilisant le logiciel LABVIEW et une carte d'acquisition de données (NIDAQ de NATIONAL INSTRUMENTS) permettant le traitement rapide et la numérisation du signal photothermique en sortie de l'amplificateur à détection synchrone. Cette carte permet de commander le scanner piézo-électrique. Le programme d'acquisition des données a été développé au sein du groupe NANOPHOTONIQUE. Il s'agit du même dispositif d'acquisition des données que celui utilisé pour les expériences décrites au chapitre 2.

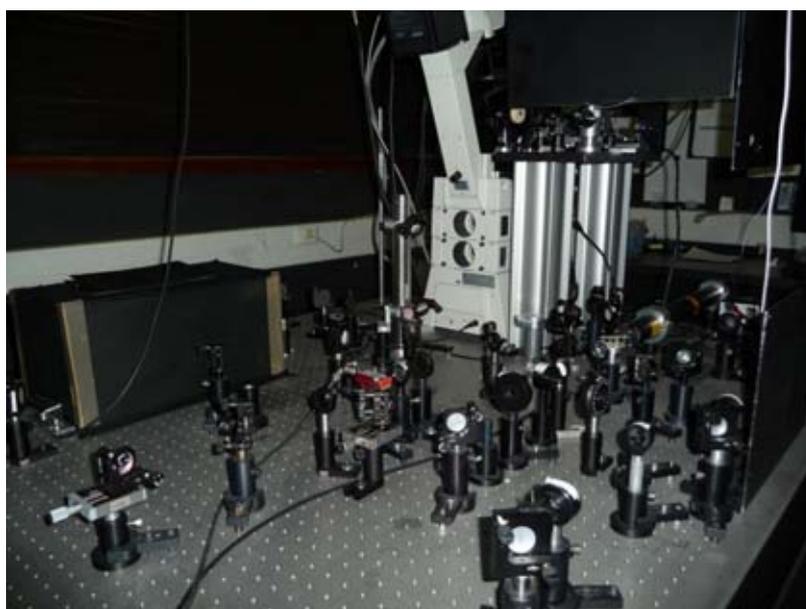


Figure III-5 : Montage optique du dispositif d'absorption directe modulée.

III.2.1.a. Déplacement des faisceaux au niveau de la photodiode

À la sortie du second objectif de microscope (de distance focale 3 mm), le faisceau sonde parcourt une distance d'environ 200 mm avant d'être focalisé sur le détecteur de la photodiode avec une lentille de distance focale 50 mm. L'amplitude de la modulation de fréquence en entrée du modulateur acousto-optique est ajustée de manière à ce que le faisceau se déplace d'une distance inférieure à $\lambda/2$ (diamètre du faisceau) dans le plan du nano-objet (voir section III.3.2.b). Ainsi, on peut calculer l'amplitude de déplacement du faisceau dans le plan du détecteur, elle est de l'ordre 3 μm , bien inférieure au diamètre de la surface sensible du détecteur (900 μm). Le déplacement du faisceau n'introduit donc pas de pertes au niveau du détecteur. Un calcul du même type permet de mettre en évidence qu'il n'y a pas non plus de pertes pour le faisceau de référence au niveau du détecteur.

III.2.1.b. Choix du laser et fréquence de modulation

Le choix du laser est guidé par l'intention de minimiser le bruit à la fréquence de modulation utilisée et de se rapprocher de la limite du bruit de photons. Au chapitre 4, l'utilisation du dispositif d'absorption directe modulée pour la mesure directe de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5) à leur seconde transition optique sera présentée. Dans cette perspective, nous souhaitons utiliser un laser de longueur d'onde proche de cette résonance ($\sim 566 \text{ nm}$), cela restreint les possibilités de choix. Nous avons deux lasers à disposition, le laser solide pompé par diode à 561 nm et un laser à colorant rhodamine 6G accordable pompé par laser argon.

Une étude sur les spectres de bruit de ces deux lasers a été menée de façon à déterminer lequel est le moins bruité et quelle est la plage de fréquences de modulation optimale. La Figure III-6 présente les spectres de bruits superposés à puissance égale.

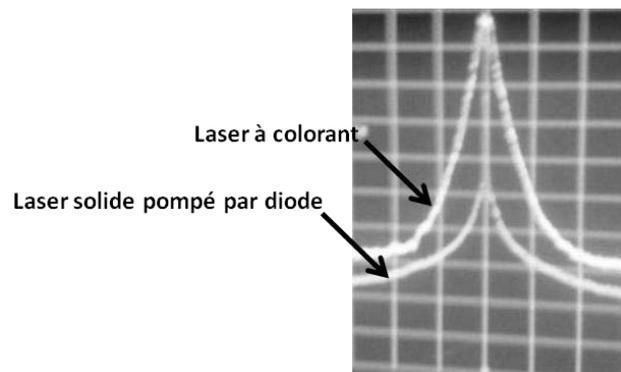


Figure III-6 : Spectres de bruit du laser à colorants et du laser solide pompé par diode à 561 nm. Un carreau en abscisse correspond à 500 kHz, l'axe va de -1,5 MHz à + 1,5 MHz. Un carreau sur l'axe des ordonnées correspond à 10 dB. Le laser solide pompé par diode présente le niveau de bruit le plus bas.

Pour le laser à colorant, cette étude a été réalisée pour plusieurs puissances de pompe et de sortie (en atténuant le faisceau après le miroir de sortie) de façon à s'éloigner du bruit basse puissance (proche du seuil). Il apparaît clairement que le niveau de bruit du laser à colorant est supérieur à celui du laser solide pompé par diode. Le laser à 561 nm a donc été sélectionné pour la mise en place du dispositif d'absorption modulée.

Pour l'expérience nous avons utilisé une fréquence de modulation de 100 kHz car c'est la limite de la bande passante du modulateur acousto-optique. Nous observons que le bruit du laser à 561 nm chute fortement pour des fréquences supérieures à 100 kHz. La modulation à 100 kHz de la position du faisceau sur l'échantillon permet de diminuer le bruit de 2 décades.

III.2.2. Préparation des échantillons

Pour l'évaluation de la méthode d'absorption directe modulée, nous avons utilisé une solution colloïdale de Nano-Sphères (NS) d'or de 28 nm (voir p.47). Nous avons aussi utilisé une solution colloïdale de NS d'or de 10 nm de diamètre commercialisée par SIGMA-ALDRICH pour laquelle l'évaluation du diamètre des nanoparticules par microscopie électronique montre une distribution très étroite avec $d = 10 \pm 1$ nm (voir p.47).

La méthode d'absorption directe modulée est une technique de microscopie en champ lointain. Sa résolution spatiale est donc limitée par la diffraction. Par conséquent les échantillons sont préparés de manière à être peu concentrés (densité surfacique $\lesssim 1 \mu\text{m}^{-2}$). En pratique, on dépose une goutte de solution colloïdale de nanoparticules d'or de quelques μL sur une lamelle de microscope préalablement nettoyée avec soin (voir ci-dessous). La solution de nanoparticules est diluée dans l'eau. La goutte est ensuite étalée à la tournette (*spin-coating*) durant environ 2 minutes à ~ 1000 tours par minute. Après évaporation de l'eau, l'échantillon contient des NS déposées sur la lamelle. Enfin, les échantillons sont recouverts d'huile à immersion de manière à pouvoir collecter le signal transmis avec un objectif de grande ouverture numérique par le haut.

Un grand soin a été apporté à la propreté des lamelles. En effet, la méthode étant sensible à l'extinction du faisceau, les impuretés diffusantes présentes à la surface de la lamelle peuvent induire un signal parasite. Les lamelles de microscope sont plongées pendant 20 min dans une solution d'eau savonneuse (HELMANEX 2%) dans le bain à ultrasons avant d'être rincées pendant 1h dans l'eau ultrapure. Elles sont ensuite plongées dans le méthanol pendant 1h puis rincées dans l'eau ultrapure. Enfin, les lamelles sont séchées à l'azote gazeux.

III.3. Détection de nanoparticules d'or individuelles et mesure de leur section efficace d'absorption

III.3.1. Détection de nano-sphères d'or individuelles

III.3.1.a. Détection du signal d'Absorption Directe Modulée

La Figure III-7 (a) présente l'image d'absorption directe modulée d'un échantillon contenant des nanosphères d'or de diamètre 28 nm. Cette image est acquise avec une fréquence de modulation de 100 kHz et une intensité d'excitation de 700 kW/cm². Le temps d'intégration est de 5 ms par pixel. Sur cette image, chaque « spot » limité par la diffraction correspond à un pic du signal d'absorption et donc à la présence de nanoparticules métalliques. Les nanoparticules de 28 nm ont une section efficace

d'absorption de l'ordre de 2000 nm^2 , cela correspond à un coefficient d'absorption de 10^{-2} . Elles sont donc détectées avec un excellent rapport signal à bruit (> 100) pour un temps d'intégration de 5 ms/pixel . La Figure III-8 (b) présente le profil du signal d'absorption de long d'une ligne, la forme du spot correspond bien à la dérivée première du profil d'intensité du faisceau.

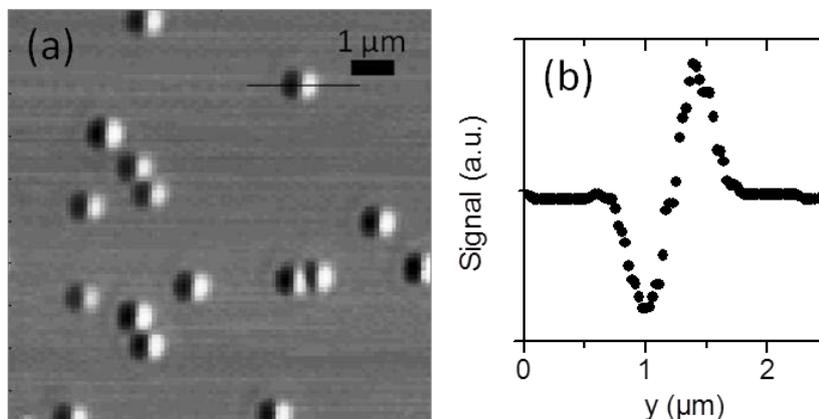


Figure III-7 : Image ($10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$) d'absorption directe modulée d'un échantillon de nanoparticules d'or de 28 nm .

La Figure III-8 présente l'image d'absorption directe d'un échantillon contenant des nanoparticules d'or de 10 nm et de 28 nm . Les conditions expérimentales pour l'acquisition de l'image sont les mêmes que précédemment. Sur cette image on note clairement les deux niveaux de signaux. Les signaux de très grande amplitude et saturés correspondent aux nanoparticules de 28 nm . Les nanosphères de 10 nm donnent un signal plus faible. Le rapport signal à bruit pour ces particules est de l'ordre de 10 pour une intensité d'excitation de 700 kW/cm^2 et un temps d'intégration de 5 ms/pixel . Il est néanmoins possible d'améliorer ce RSB en augmentant le temps d'intégration qui est ici très court ainsi que l'intensité d'excitation.

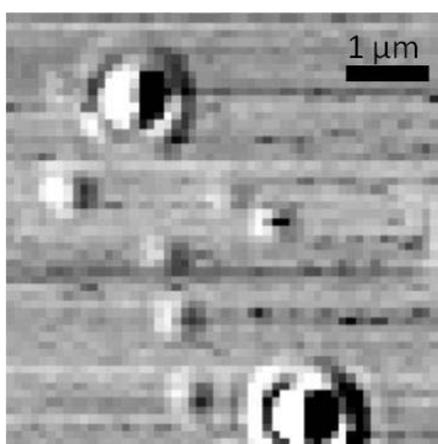


Figure III-8 : Image ($10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$) d'absorption directe modulée d'un échantillon de nanoparticules d'or de 28 nm et 10 nm .

III.3.1.b. Critère d'unicité

Nous avons montré au chapitre 2 de cette thèse (p.48) que l'étude de la distribution des signaux issus d'un nano-objet non luminescent permet de dégager un critère fiable

pour la détection de nano-objets individuels. Pour obtenir la dispersion des signaux d'absorption nous acquérons consécutivement les images de différentes nanoparticules d'or (70 nanoparticules). Ces images sont analysées et nous extrayons la valeur de l'amplitude pic-pic du signal pour chaque nanoparticule.

La Figure III-9 compare la distribution des tailles de nanoparticules individuelles obtenue par MET à la distribution des signaux d'absorption directe modulée. Les deux dispersions sont monomodes et bien ajustées par des gaussiennes dont les demi-largeurs à mi-hauteur sont respectivement $\delta_D \approx 10\%$ et $\delta_S \approx 33\%$; soit $\delta_S/\delta_D \approx 3$. Ce résultat confirme quantitativement que les spots isolés sur la Figure III-7 correspondent à des nanoparticules d'or individuelles. Il traduit également la proportionnalité du signal d'absorption avec la section efficace d'absorption des nano-objets.

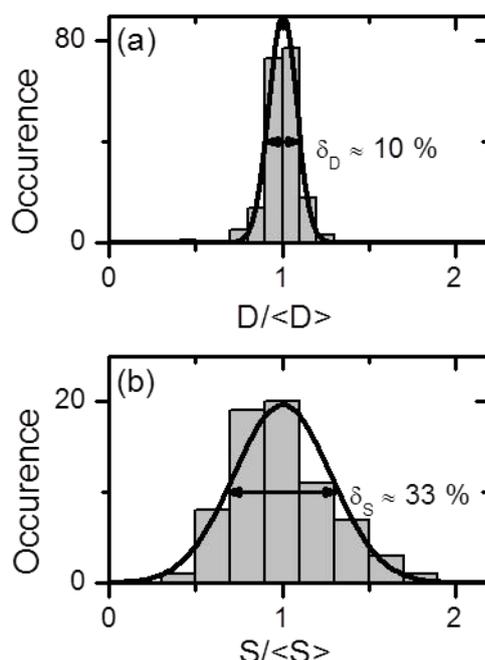


Figure III-9 : (a) Histogramme des diamètres de nanoparticules d'or de 10 nm normalisé. (b) Histogramme des signaux d'absorption mesurés pour 70 nanoparticules d'or de diamètre 10 nm de la même solution. Ces distributions sont ajustées par des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur est indiquée.

La méthode d'absorption directe modulée permet donc de détecter des nano-objets individuels aussi petits que des nano-sphères d'or de 10 nm avec un RSB de 10 pour un temps d'intégration de 5 ms/pixel, une intensité d'excitation de 700 kW/cm² et une excitation non résonnante à 561 nm directement *via* leur absorption.

III.3.2. Mesure de la section efficace d'absorption des nanoparticules d'or

III.3.2.a. Détermination de la section efficace d'absorption en fonction du signal d'absorption directe modulée

Le signal d'absorption directe modulée est proportionnel à la section efficace d'extinction de l'objet d'intérêt. Comme cela a été démontré au début de ce chapitre, la composante de la puissance transmise oscillant à la fréquence f est de la forme :

$$P_{mod} = \sigma_{ext} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x,y)} \delta \quad [\text{III-8}]$$

Considérons que le faisceau a un profil gaussien dans le plan de l'échantillon, son intensité a donc un profil spatial de la forme :

$$I(x,y) = I_0 \exp \left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{w_0^2} \right] \quad [\text{III-9}]$$

où w_0 est la largeur du faisceau à $1/e$ et I_0 l'intensité au centre du faisceau, en effet, la nanoparticule d'or peut être considérée comme un nano-absorbeur ponctuel illuminé par l'intensité maximale au centre du faisceau. Ainsi la dérivée première du profil d'intensité est de la forme :

$$\left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x,y)} = -\frac{4y}{w_0^2} I_0 \exp \left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{w_0^2} \right] \quad [\text{III-10}]$$

En injectant l'équation précédente dans l'équation [III-8] et avec $P_{inc} = I_0 \frac{\pi w_0}{2}$, l'expression de la puissance transmise oscillant à la fréquence f peut donc être écrite comme ceci :

$$P_{mod}(x,y) = -\frac{8y}{w_0^4} \sigma_{ext} \delta P_{inc} \exp \left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{w_0^2} \right] \quad [\text{III-11}]$$

Calculons à présent les positions des valeurs maximale et minimale de cette valeur dans la direction y . Elles sont obtenues lorsque la dérivée première du profil d'intensité atteint ses valeurs extrêmes, c'est-à-dire lorsque la dérivée seconde s'annule, soit :

$$\left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_{\pm})} = -\frac{4I_0}{w_0^2} \left(1 - \frac{4y_{\pm}^2}{w_0^2} \right) \exp \left(\frac{-2y_{\pm}^2}{w_0^2} \right) = 0 \quad [\text{III-12}]$$

$$\Leftrightarrow \frac{4y_{\pm}^2}{w_0^2} = 1$$

Soit $y_{\pm} = \pm \frac{w_0}{2}$. L'amplitude pic-pic du profil du signal selon l'axe y A_{PP} est donc :

$$A_{PP} = \frac{8e^{-1/2} \delta \sigma_{ext}}{\pi w_0^3} P_{inc} \quad [\text{III-13}]$$

La section efficace d'extinction d'un nano-objet individuel peut donc être exprimée en fonction de A_{PP} :

$$\sigma_{ext} = \frac{\pi e^{1/2} w_0^3 A_{PP}}{8 \delta P_{inc}} \quad [\text{III-14}]$$

Pour des objets dont l'extinction est dominée par l'absorption, le signal d'absorption directe modulée est donc proportionnel à leur section efficace d'absorption. Il est ainsi possible de déterminer directement la valeur de la section efficace d'absorption d'une nano-sphère d'or σ_{Au} à partir de son signal d'absorption directe modulée. Cette expression fait intervenir la largeur du faisceau dans le plan de l'échantillon ainsi que le déplacement du faisceau dans ce même plan. Ces deux paramètres expérimentaux doivent donc être caractérisés précisément.

III.3.2.b. Caractérisation des différents éléments du dispositif

Dans ce paragraphe nous allons décrire les mesures de la largeur du faisceau et de son déplacement dans le plan de l'échantillon. Pour la mesure directe de section efficace d'absorption d'un nano-objet, nous accédons au signal en sortie de l'amplificateur à détection synchrone. Ainsi, le signal en sortie de cet instrument doit être calibré de manière à obtenir des données sur la quantité de lumière effectivement absorbée par le nano-objet d'intérêt.

Diamètre du col du faisceau dans le plan de l'échantillon

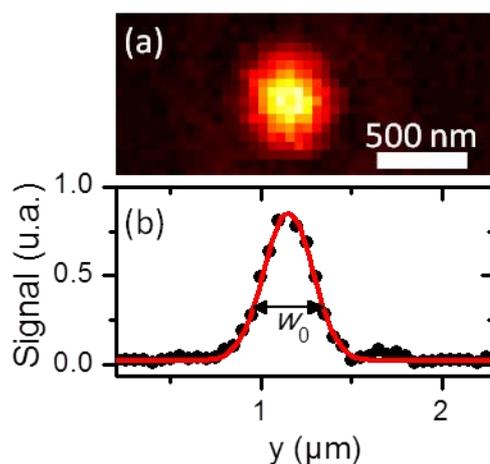


Figure III-10 : Mesure de la largeur w_0 du faisceau d'absorption dans le plan de l'échantillon. (a) Image confocale d'une fluosphère. Sur cette image, un pixel correspond à 50 nm. (b) Profil correspondant.

Le profil du faisceau a été déterminé en utilisant des nanosphères fluorescentes de diamètre 20 nm (FluoSpheres Crimpsion – INVITROGEN) détectées en microscopie confocale. Ces objets sont illuminés par le faisceau utilisé pour l'absorption directe modulée (l'amplitude de modulation de la position est nulle pour cette mesure). Le signal de luminescence est collecté, filtré spectralement et imagé sur une photodiode à avalanche. L'échantillon est déplacé point par point par le scanner piézo-électrique de manière à faire l'image de la fluosphère (Figure III-10). Un si petit objet agit comme une sonde locale de l'intensité lumineuse et nous permet de faire une mesure précise de la section du faisceau dans le plan de l'échantillon.

Nous avons réalisé cette mesure un grand nombre de fois de manière à réduire l'erreur statistique sur cette valeur. L'histogramme des valeurs mesurées est présenté sur la Figure

III-10 (b). La largeur du faisceau dans le plan de l'échantillon est $w_0 = 269 \pm 7$ nm. Cette valeur a été confirmée par l'analyse des profils du signal d'absorption pour des nanoparticules d'or de 10 nm. En effet, comme cela a été montré précédemment (équation [III-12]), les positions du maximum et du minimum d'intensité du faisceau sont séparées de la distance w_0 .

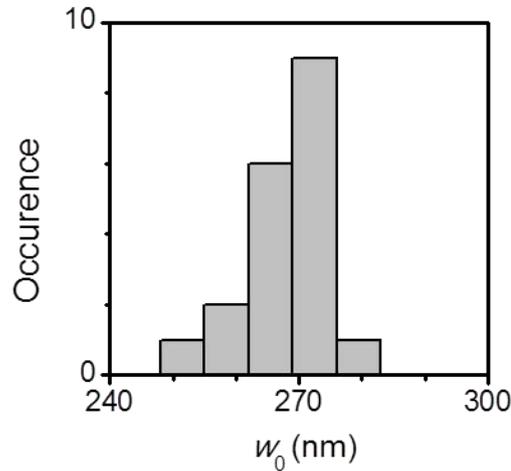


Figure III-11 : Histogramme des valeurs obtenues pour la largeur du faisceau w_0 sur 45 fluosphères. Nous obtenons $w_0 = 269 \pm 7$ nm.

Déplacement du faisceau dans le plan de l'échantillon

L'amplitude du déplacement du faisceau a été déterminée à l'aide de nanocristaux semiconducteurs CdSe/ZnS détectés en microscopie de luminescence confocale. Les objets sont illuminés par le faisceau utilisé pour l'absorption directe modulée. De la même manière que précédemment, ces petits nano-objets agissent comme des sondes locales de l'intensité lumineuse. Le principe de cette mesure repose sur l'acquisition de deux images, une première image pour laquelle le faisceau est défléchi à l'angle maximal et une seconde pour laquelle il est défléchi à l'angle minimal. Ainsi, en mesurant la distance entre centres de ces deux images, on peut déterminer la distance parcourue par le faisceau pendant une demi période de modulation 2δ .

Pour cette expérience, un générateur de tension contrôlable alimente le VCO qui pilote le MAO. L'amplitude du déplacement du faisceau lors de l'expérience est très faible et donc très difficile à mesurer avec précision. Pour réaliser la mesure de manière plus précise, nous avons multiplié l'amplitude de modulation de la position par un facteur connu $g = 7,5$. Une première image est acquise pour la déflexion minimale (correspondant à la fréquence minimale de l'onde acoustique dans le MAO) et le profil du faisceau est ajusté par une fonction gaussienne comme présenté sur la Figure III-12 (a). La seconde image est acquise pour une déflexion maximale et son profil est aussi ajusté par une fonction gaussienne. La distance entre les centres des deux gaussiennes donne le déplacement du faisceau sur une demi-période de modulation $2g\delta$. Le déplacement est ramené aux conditions de l'expérience en le divisant par le facteur g . Nous avons réalisé cette mesure un grand nombre de fois de manière à réduire l'erreur statistique sur la

valeur. Les résultats sont rassemblés dans l’histogramme de la Figure III-12 (b). Le faisceau se déplace dans le plan de l’échantillon d’une distance $\delta = 36,4 \pm 1,9$ nm.

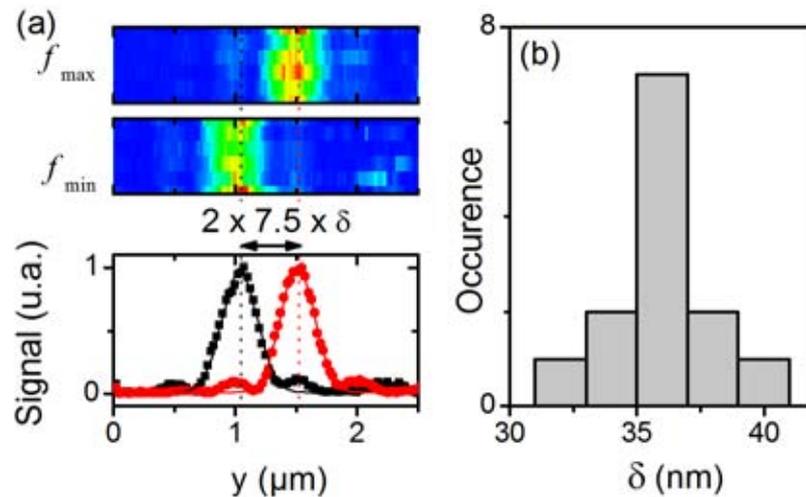


Figure III-12 : (a) Mesure du déplacement du faisceau dans le plan de l’échantillon. Deux images d’un même nanocristal CdSe/ZnS sont acquises pour les deux valeurs extrêmes de la fréquence de l’onde acoustique dans le MAO. Les profils de ces deux images sont ajustés par une gaussienne. La distance entre les centres de ces gaussiennes donne le déplacement du faisceau $2g\delta$. (b) Histogramme des valeurs du déplacement du spot δ mesurées pour le dispositif. Nous obtenons $\delta = 36,4 \pm 1,9$ nm à partir de 13 acquisitions.

Calibration du signal en sortie de la détection synchrone.

Enfin, il est important de calibrer le signal en sortie de l’amplificateur à détection synchrone. Nous devons déterminer le rapport de proportionnalité existant entre le signal en sortie de la détection synchrone et la modulation de puissance lumineuse arrivant sur la photodiode.

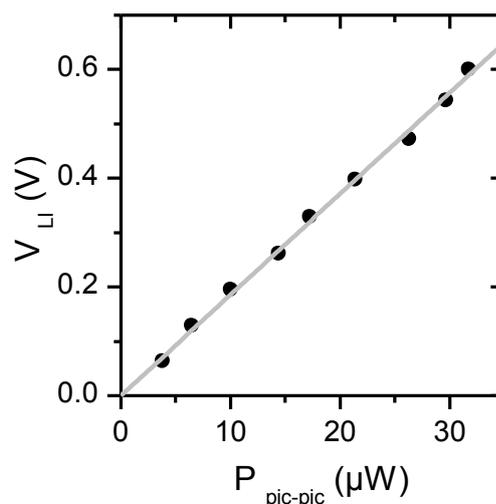


Figure III-13 : Évolution du signal en sortie de l’amplificateur à détection synchrone (V_{LI}) en fonction de l’amplitude pic-pic de la modulation de puissance optique $P_{pic-pic}$. Les points du graphique sont ajustés par une droite de pente $1,85 \text{ V}/\mu\text{W}$.

Pour cette expérience nous générons un faisceau modulé en intensité à la fréquence $f = 100$ kHz avec un modulateur acousto-optique. L'amplitude de modulation du faisceau est mesurée précisément. Il est ensuite focalisé sur la photodiode. L'évolution de la tension en sortie de la détection synchrone en fonction de l'amplitude de modulation est présentée sur la Figure III-13. La tension en sortie de la détection synchrone V_{LI} est directement proportionnelle à l'amplitude pic-pic de la modulation de puissance optique $P_{pic-pic}$:

$$V_{LI}[\text{V}] = 1,85 \times P_{pic-pic}[\mu\text{W}]$$

III.3.2.c. Mesure directe de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'or de diamètre 10 nm

La Figure III-14 (a) présente l'image d'absorption d'une nanoparticule d'or de 10 nm détectée avec un rapport signal à bruit de 20. La puissance incidente est d'environ 650 μW , la fréquence de modulation de 100 kHz et le temps d'intégration est de 25 ms/pixel. Pour cette nanoparticule on obtient une puissance absorbée d'environ 50 nW soit un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^{-4} , cela correspond à la valeur attendue pour une excitation hors résonance. En effet, à 561 nm, la valeur de la section efficace d'absorption des nanoparticules d'or de 10 nm dans l'huile de silicone est divisée par 2 par rapport à sa valeur à la résonance plasmon de surface (voir Tableau III-1).

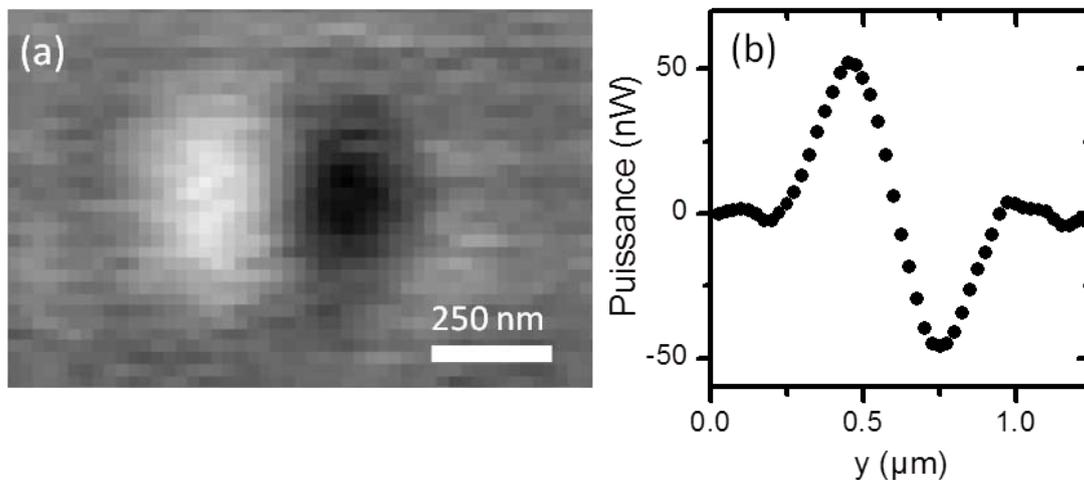


Figure III-14 : Image d'absorption (a) et profil de cette image (b) dans la direction y . À partir de ce profil, nous déterminons l'amplitude pic-pic du signal d'absorption directe modulée.

Le profil du signal dans la direction y est isolé (Figure III-14 (b)). Nous obtenons ainsi l'amplitude pic-pic du profil du signal d'absorption directe modulée de manière à calculer la section efficace d'absorption de cette nanoparticule d'or. Cette mesure est répétée sur un grand nombre de nanoparticules (191) de manière à réduire au maximum l'erreur statistique sur la détermination de la valeur de σ_{abs} . L'histogramme des valeurs obtenues est présenté sur la Figure III-15. La distribution monomode des valeurs est

ajustée par une fonction gaussienne. A 561 nm nous avons mesuré une valeur de la section efficace d'absorption pour les nano-sphères d'or de :

$$\sigma_{Au} = 41 \pm 16 \text{ nm}^2$$

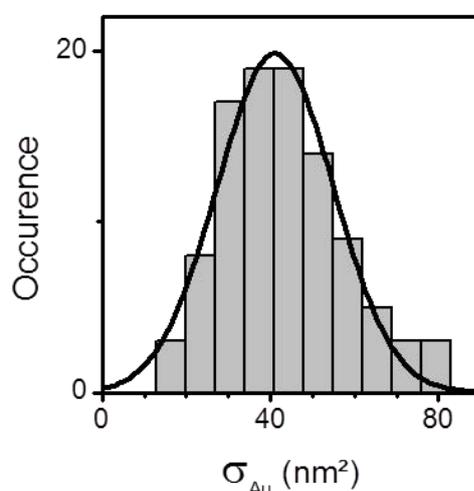


Figure III-15 : Histogramme des valeurs de section efficace d'absorption mesurées pour l'échantillon de nanoparticules d'or à 561 nm. Cette distribution est ajustée par une gaussienne centrée sur $\sigma_{Au} = 41 \pm 16 \text{ nm}^2$

La dispersion des valeurs de la section efficace d'absorption des nano-sphères d'or est dominée par la dispersion en taille des nanoparticules qui est $\delta_D = 10\%$. En effet, la section efficace d'absorption étant proportionnelle au volume de la nanoparticule, la dispersion relative sur la mesure de σ_{abs} est égale à $\delta_{\sigma_{abs}} = 3 \times \delta_D = 30\%$. Ici, les incertitudes de mesure jouent un rôle mineur comme nous le verrons à la section IV.3.3.

III.3.3. Section efficace d'absorption théorique

Pour démontrer la validité du dispositif d'absorption directe modulée pour la mesure directe de la section efficace d'absorption de nano-objets individuels, il est important de comparer la valeur mesurée avec la valeur théorique de la section efficace d'absorption des nanoparticules de notre échantillon.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit (p.10), la réponse optique d'une nanoparticule métallique dans l'approximation dipolaire a été présentée. Nous définissons le rapport m des constantes diélectriques de la nanoparticule et du milieu diélectrique extérieur ainsi que x : le paramètre de taille d'une nanoparticule :

$$m^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \quad \text{[III-15]}$$

$$x = \frac{2 \pi n_m a}{\lambda} \quad \text{[III-16]}$$

où a est le rayon de la nanoparticule, et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Pour une nanoparticule d'or de 10 nm dans l'huile de silicone, le paramètre de taille de la particule est de 0,08.

III.3.3.a. Constante diélectrique des nanosphères d'or de 10 nm

Nous avons vu précédemment que la constante diélectrique des nanoparticules l'or peut s'écrire sous la forme : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Des nanoparticules relativement volumineuses peuvent être considérées comme de petits solides de dimensions nanométriques dont les propriétés optiques peuvent être déterminées par des modèles électrodynamiques classiques utilisant la constante diélectrique du matériau massif. Les valeurs expérimentales de la constante diélectrique de l'or massif sont représentées en fonction de l'énergie $E = \hbar\omega$ sur la Figure III-16. Ces données sont extraites de mesures de réflectivité et de transmission sur des films métalliques publiées en 1972 par Johnson et Christy [87]. Elles peuvent être ajustées par un modèle prenant en compte à la fois les transitions optiques intrabandes (modèle de Drude) et les transitions optiques interbandes.

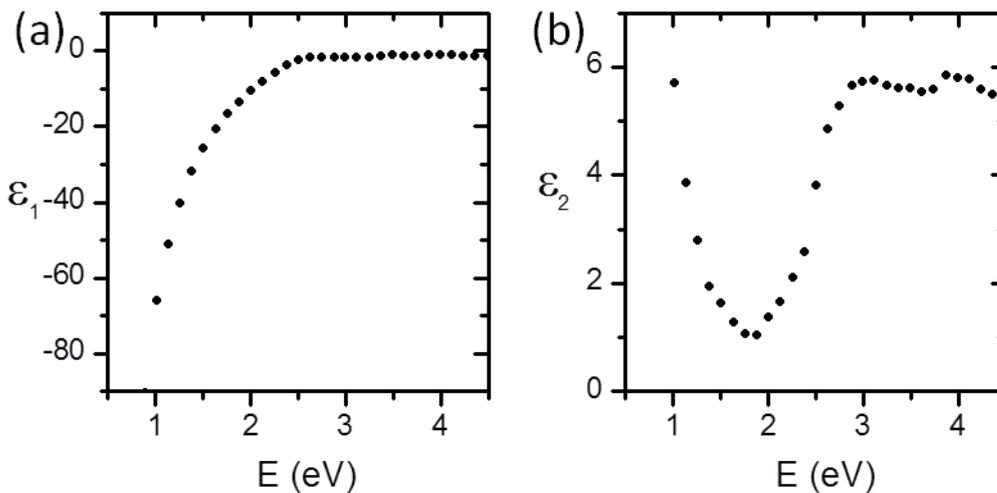


Figure III-16 : Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or massif. Ces données sont extraites de la référence [87].

Les plus petits agrégats métalliques, constitués de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes, doivent être décrits à l'aide de méthodes quantiques empruntées à la physique atomique et moléculaire [88]. La plupart des phénomènes dus aux dimensions réduites de la nanoparticule peuvent être décrits par un terme proportionnel au rapport surface/volume, s'ajoutant au taux de collisions électroniques du métal massif. Dans le domaine optique, la constante diélectrique d'une nanoparticule de diamètre D $\varepsilon_{NP}(\omega)$ s'exprime à partir de la constante diélectrique de l'or massif $\varepsilon(\omega)$ selon la formule :

$$\varepsilon_{NP}(\omega) = \varepsilon(\omega) + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3} 2A \frac{v_F}{D} \quad [\text{III-17}]$$

où ω_p est la fréquence plasma de l'or massif, v_F est la vitesse de Fermi des électrons de conduction et A est un coefficient prenant en compte tous les processus déphasants additionnels dus à la taille de la nanoparticule et à l'interaction de ses électrons avec l'interface. La valeur de A est telle que $A \lesssim 1$, ce terme prend en compte tous les processus déphasant additionnels dus à la taille finie de la nanoparticule et à l'interaction de ses électrons avec l'interface. Pour des nanosphères d'or de 10 nm dans une matrice d'huile de silicone, nous avons pris $A = 0,25$ [8].

III.3.3.b. Théorie de Mie

Pour des particules telles que $x \lesssim 1$, l'amplitude et la phase du champ ne peuvent plus être considérées comme uniformes sur le volume de la nanoparticule. L'approximation dipolaire décrite au premier chapitre de ce manuscrit cesse d'être valide et il est nécessaire de prendre en compte les effets de retard dus au champ exciteur ainsi que les termes multipolaires dans le calcul des sections efficaces.

Le problème de l'interaction d'une particule sphérique de taille arbitraire avec une onde plane monochromatique a été traité dès 1908 par Gustav Mie [89]. La théorie de Mie est fondée sur le développement en harmoniques sphériques de l'onde plane incidente. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires [26] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}(a_l + b_l) \quad [\text{III-18}]$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad [\text{III-19}]$$

L'onde diffusée par une nanoparticule de taille arbitraire est la superposition d'ondes sphériques divergentes rayonnées par un multipôle électrique d'amplitude a_l ou magnétique d'amplitude b_l .

Les amplitudes de diffusion a_l et b_l sont données par :

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi'_l(x) - \psi_l(x)\psi'_l(mx)}{m\psi_l(mx)\xi'_l(x) - \xi_l(x)\psi'_l(mx)} \quad [\text{III-20}]$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi'_l(x) - m\psi_l(x)\psi'_l(mx)}{\psi_l(mx)\xi'_l(x) - m\xi_l(x)\psi'_l(mx)} \quad [\text{III-21}]$$

où ψ_l et ξ_l sont les fonctions de Riccati-Bessel d'ordre l . Les paramètres x et m ont été introduits dans les équations [III-15] et [III-16].

L'échantillon de nanoparticules d'or utilisé pour cette mesure a été caractérisé et on connaît la distribution en taille des nanoparticules avec précision. La théorie de Mie nous permet, en connaissant le diamètre et la constante diélectrique d'une nanoparticule ainsi que l'indice de réfraction de son milieu environnant, de déterminer la valeur de sa section efficace d'absorption.

III.3.3.c. Influence de l'indice de réfraction du milieu

Pour notre expérience, les nanosphères d'or sont déposées sur une lamelle de verre puis recouvertes d'huile de silicone. Ainsi, le milieu qui les entoure n'est pas homogène et il est difficile de déterminer l'indice optique de l'environnement. Nous avons réalisé le calcul du spectre d'absorption d'une nanoparticule d'or pour les deux valeurs extrêmes des indices optiques de la matrice correspondant à celui du verre (1,52) et à celui de l'huile à immersion (1,48), ces spectres sont présentés sur la Figure III-17.

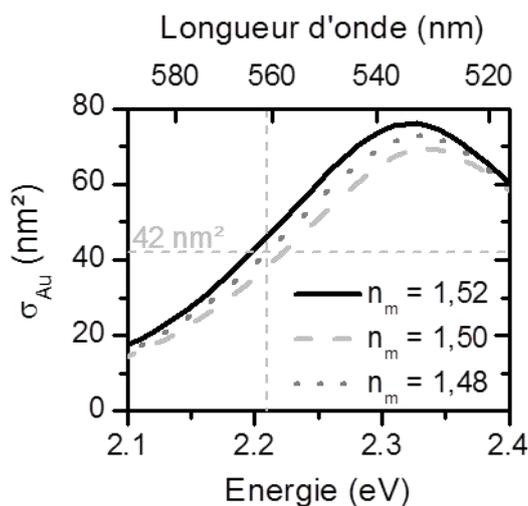


Figure III-17 : Spectre d'absorption d'une nanoparticule d'or de 10 nm dans différentes matrices. La section efficace d'absorption est calculée à partir de la théorie de Mie.

À 561 nm, notre calcul donne une valeur de la section efficace d'absorption comprise entre $\sigma_{Au \text{ huile}} = 38 \text{ nm}^2$ et $\sigma_{Au \text{ verre}} = 46 \text{ nm}^2$. Nous retenons donc la valeur moyenne avec les incertitudes permettant de tenir compte de la difficulté de déterminer la valeur de l'indice optique de la matrice dans laquelle les nanoparticules sont insérées : $\sigma_{Au} = 42 \pm 4 \text{ nm}^2$. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur mesurée (41 nm^2).

La mesure expérimentale de la section efficace d'absorption est en parfait accord avec la valeur théorique. Le dispositif d'absorption directe modulée est donc un excellent dispositif pour la détermination absolue de la section efficace d'absorption de nano-objets individuels.

III.4. Bilan du chapitre 3

Nous avons décrit dans ce chapitre une nouvelle méthode d'absorption directe modulée. Elle permet de détecter des nano-sphères d'or de 10 nm de diamètre avec un très bon rapport signal à bruit pour un temps d'intégration de 25 ms/pixel. De plus, c'est une méthode directe, c'est-à-dire que le signal d'absorption directe modulée est proportionnel à la section efficace d'absorption des nano-objets d'intérêt. Le calcul de cette valeur à partir du signal d'absorption repose sur la détermination des paramètres du dispositif expérimental que sont la largeur du faisceau dans le plan de l'échantillon et l'amplitude de son déplacement.

La validité de la mesure de section efficace d'absorption a été démontrée pour des nano-sphères d'or de 10 nm. L'écart entre la valeur mesurée et la valeur théorique est extrêmement faible (2%). Nous proposons maintenant d'utiliser ce dispositif pour étudier des nanotubes de carbone monoparois dont les propriétés d'absorption ne sont pas encore caractérisées avec précision.

IV. Chapitre 4

Mesure directe de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone (6,5)

Au premier chapitre de cette thèse nous avons décrit les propriétés structurales des nanotubes de carbone monoparois (*Single Walled carbon NanoTubes*, *SWNTs*). L'approximation des liaisons fortes nous a permis de déterminer leurs transitions optiques permises. Les études en spectroscopie de luminescence et en diffusion Raman menées sur ces nano-objets ont mis en évidence le caractère excitonique de leurs transitions. Ces études nous donnent de nombreuses informations sur les propriétés de relaxations vibrationnelles et d'émission de lumière des SWNTs, cela contraste avec le peu de données disponibles sur leurs propriétés d'absorption de la lumière. Les nanotubes présentent un fort intérêt aussi bien pour des études fondamentales que dans des perspectives applicatives (photovoltaïque ...). Dans ce contexte, la détermination de leurs propriétés d'absorption est décisive.

Au chapitre précédent le dispositif d'absorption directe modulée a été présenté. Cette technique permet de détecter des nano-objets individuels directement *via* leur absorption et de faire une mesure absolue de leur section efficace d'absorption (dans la mesure où l'extinction du faisceau due à ces objets est dominée largement par l'absorption). Nous proposons de déterminer précisément la section efficace d'absorption de nanotubes (6,5) à leur seconde transition optique par cette méthode.

Dans un premier temps, nous présenterons un état de l'art des différents travaux menés sur la détermination de la section efficace d'absorption des SWNTs (section IV.1). Nous décrirons ensuite le dispositif d'absorption directe modulée utilisé pour la détermination de la section efficace d'absorption (section IV.2) puis nous présenterons les résultats obtenus (section IV.3). Enfin, la section IV.4 sera consacrée à un travail

préliminaire sur l'évaluation des longueurs caractéristiques de mobilité des excitons dans les nanotubes de carbone.

IV.1. État de l'art des mesures de section efficace d'absorption

IV.1.1. Mesures d'ensemble

La première mesure de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone monoparois a été effectuée par Islam et al. en 2004 [90]. Cette mesure a été réalisée sur un échantillon de nanotubes synthétisés par ablation laser alignés dans un champ magnétique. Les auteurs ont utilisé la diffusion Raman pour déterminer le paramètre d'ordre nématique⁷ de l'échantillon. Ils ont ensuite mesuré son absorbance (mesure d'ensemble). En normalisant cette valeur par la concentration de l'échantillon, une valeur de la section efficace d'absorption de $(1,3 \pm 0,4) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mole}$ de carbone soit $(1,9 \pm 0,6) 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{atome}$ de carbone a pu être déduite à la seconde transition optique (S_{22}) des nanotubes (6,5) pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe du nanotube. En raison de la méthode de synthèse des SWNTs, l'échantillon est très polydisperse en chiralités et les résonances optiques du spectre d'absorption sont très larges. Il est donc impossible d'attribuer chaque résonance à une seule chiralité de nanotubes. Ainsi, la mesure d'Islam ne donne accès qu'à une valeur moyenne de la section efficace d'absorption sur un grand nombre de chiralités présentes dans l'échantillon.

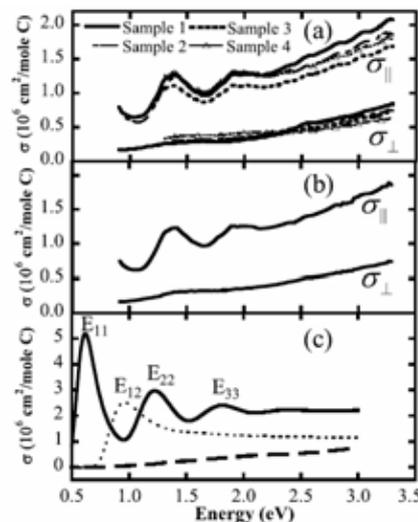


Figure IV-1 : Sections efficaces d'absorptions pour une lumière polarisée parallèlement et orthogonalement (respectivement σ_{\parallel} et σ_{\perp}) pour (a) tous les échantillons étudiés et (b) moyennées sur tous les échantillons. (c) Sections efficaces calculées pour σ_{\parallel} (—) et σ_{\perp} avec (---) et sans (...) correction de la dépolarisation. Extrait de la référence [90].

Les travaux de Zheng et al. [91] sont basés sur le même principe. La mesure de section efficace d'absorption a été réalisée sur un échantillon de nanotubes synthétisés par la méthode CoMoCat et donc riche en (6,5). En normalisant l'absorbance de l'échantillon par la concentration en nanotubes, il est possible de déduire une valeur de la section

⁷ Degré d'orientation des nanotubes

efficace d'absorption de $0,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la première transition optique (S_{11}) des nanotubes (6,5) soit $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{22} pour une lumière non polarisée. Ici, les nanotubes sont orientés aléatoirement dans l'échantillon. Néanmoins, la variabilité en chiralité de l'échantillon est atténuée car il est riche en (6,5).

Pour les expériences décrites précédemment, la concentration en nanotubes de carbone de la solution est calculée à partir de la masse de nanotubes introduits initialement dans la dispersion. Les échantillons de nanotubes contiennent une quantité souvent importante d'impuretés (particules de catalyseurs, carbone amorphe ...), elles ne sont pas prises en compte dans le calcul de la concentration. De plus, les SWNTs étant hydrophobes, ils ont une forte tendance à s'agréger même en présence de surfactant [92]. Il est donc important de débarrasser la solution des agrégats et des impuretés par centrifugation avant toute mesure d'absorption et ainsi de développer d'autres moyens de mesure de la concentration en nanotubes.

En 2007 Carlson et al. [93] ont utilisé un échantillon de nanotubes enrichi en (6,5) suspendus dans l'ADN. La mesure d'absorbance de l'échantillon a été réalisée en lumière non polarisée. Les auteurs ont utilisé l'absorbance de l'ADN pour déterminer la concentration en nanotubes de la solution. Ainsi, seuls les nanotubes effectivement suspendus ont été comptabilisés. Une section efficace d'absorption de $2,9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{11} soit $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{22} pour les nanotubes (6,5) a été déterminée.

Plus récemment (2011), Schöppler et al [94] ont proposé une autre méthode de mesure d'ensemble de la section efficace d'absorption des SWNTs. Les auteurs utilisent tout d'abord des nanotubes CoMoCat riches en (6,5) enrobés dans de l'ADN marqué avec un fluorophore. La détermination de la concentration en nanotube de l'échantillon se fait *via* la mesure de la concentration en fluorophores présents dans la solution par spectroscopie de luminescence. Le taux d'adsorption de l'ADN sur les SWNTs est déterminé par un calcul géométrique. La dispersion est ultra-centrifugée et filtrée de manière à conserver uniquement les nanotubes individualisés pour la mesure et à éliminer l'ADN en excès dans la solution. Cette première expérience donne une valeur de section efficace d'absorption de $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{11} . Une seconde expérience utilise l'AFM pour déterminer la concentration en nanotubes dans une solution de densité optique connue. La dispersion de SWNTs est filtrée, rincée et séchée sur une plaque de silice sur laquelle les nanotubes sont ensuite comptés à l'AFM. Cette expérience donne une valeur de section efficace d'absorption de $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{11} . Les valeurs obtenues ici ne se recoupent pas, les auteurs choisissent alors d'utiliser la valeur moyenne de ces deux déterminations : $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{11} . L'estimation de l'incertitude de mesure donnée par les auteurs est assez optimiste puisqu'elle ne recouvre pas les valeurs obtenues par les deux méthodes différentes. Nous estimons la valeur de la section efficace d'absorption des nanotubes (6,5) donnée par ces expériences à $(1,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ soit $(8 \pm 5) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la S_{22} .

Les échantillons de nanotubes utilisés pour les différentes mesures décrites précédemment ne peuvent s'affranchir de la présence d'impuretés. Il est donc impossible de déterminer la concentration des échantillons avec précision. De plus, la variabilité des chiralités, la dispersion en taille des nanotubes et leurs interactions avec le milieu environnant ne sont pas prises en compte dans les mesures d'ensemble. Seules les mesures à l'échelle du nanotube individuel permettent de s'affranchir de ces effets de moyennes. Le spectre de luminescence ou d'absorption d'un nanotube permet de déterminer sa chiralité sans ambiguïté. Il est alors possible d'associer la valeur de section efficace d'absorption mesurée à la nature du nanotube. De plus, de telles mesures répétées sur un grand nombre de nanotubes permettent d'obtenir une statistique fiable sur la valeur de la section efficace d'absorption. Les mesures individuelles sont donc des méthodes de choix pour la caractérisation des propriétés optiques des SWNTs.

IV.1.2. Mesures à l'échelle du nanotube individuel

La première mesure de section efficace d'absorption sur nanotube individuel a été réalisée par le groupe NANOPHOTONIQUE en 2008 [86]. Les nanotubes étudiés ont été synthétisés par la méthode HiPco, ils ont été mis en micelles de SDBS et légèrement soniqués de manière à limiter la formation de défauts sur la surface et ainsi tenter de préserver leurs propriétés de luminescence. Ces nanotubes sont immobilisés dans un gel d'agarose, ce gel est un environnement très peu perturbant pour le nanotube et permet d'observer un signal de luminescence important et stable pour un nanotube individuel [95]. Dans la référence [86], deux méthodes de mesure sont présentées.

La première est fondée sur l'analyse de la courbe de saturation du signal de luminescence d'un nanotube individuel présentée sur la Figure IV-2. Les auteurs ont aussi réalisé des expériences de déclin de luminescence (courbe en insert dans la Figure IV-2) qui ont permis de déterminer la durée de vie effective τ_X des excitons dans le nanotube. Cette étude se base sur un modèle pour lequel la saturation du signal de luminescence est due à des interactions exciton-exciton qui induisent la recombinaison non radiative des excitons. Ce processus appelé annihilation exciton-exciton a une durée de vie $\tau_{EEA} \approx 1 \text{ ps} \ll \tau_X$, dans ces conditions, le taux de comptage de la détection peut alors s'écrire :

$$N(L) = N_0 \frac{N_{abs}(L)/\Gamma_X}{1 + N_{abs}(L)/\Gamma_X} \quad [\text{IV-1}]$$

où N_0 est le est le taux de comptage saturé, $\Gamma_X = \tau_X^{-1}$ est le taux de recombinaison radiative de l'exciton et $N_{abs}(L) = \sigma_{abs} L \frac{I}{\hbar\omega}$ est le taux de photons absorbés par un segment de nanotube de longueur L en interaction avec un laser d'intensité I , de polarisation parallèle à l'axe du nanotube et d'énergie du photon $\hbar\omega$.

Les points expérimentaux de la courbe de la Figure IV-2 sont ajustés par le profil de saturation de l'équation [IV-1] de manière à déterminer σ_{abs} . Cette expérience donne une valeur de σ_{abs} des nanotubes (6,5) excités à la S_{22} de $(1 \pm 0,3) 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$. Il s'agit de la première mesure réalisée à l'échelle du nanotube individuel. A l'époque, elle a donné une valeur un ordre de grandeur supérieure à celles obtenues par des mesures d'ensemble. Cela a motivé des études telles que celle décrite

dans la référence [94] mentionnée précédemment. Une telle mesure est, bien évidemment, uniquement valable pour des nanotubes luminescents. Cette valeur n'est pas exempte d'erreur systématique. En effet, comme cela a été discuté au chapitre 1 de ce manuscrit (p.21), le processus de dispersion des nanotubes par sonication peut induire la formation de défauts à la surface du nanotube qui peuvent modifier ses propriétés de luminescence, modifiant la valeur de l'intensité de saturation et donc la détermination de la section efficace d'absorption. De plus, pour de fortes puissances d'excitation, des défauts photo-induits peuvent apparaître, ceux-ci peuvent aussi modifier le comportement de saturation.

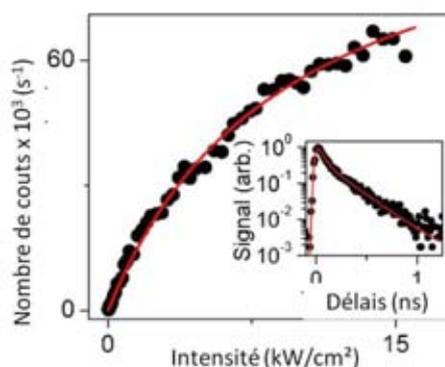


Figure IV-2 : Signal de luminescence d'un nanotube de carbone (6,5) individuel en fonction de l'intensité du laser d'excitation (● : données expérimentales, — : ajustement utilisant le profil de saturation décrit dans le texte). La courbe de durée de vie de la luminescence correspondant à ce nanotube est insérée dans la figure.

Cette valeur a aussi été estimée en mesurant l'absorption des nanotubes grâce à leur signal photothermique. Le signal photothermique est proportionnel à la section efficace d'absorption du nano-objet [68, 70-72]. Ainsi, il semble possible de déterminer la section efficace d'absorption de SWNTs en comparant leur signal photothermique avec celui de nanoparticules d'or de section efficace d'absorption connue. Cette expérience a confirmé l'ordre de grandeur donné par le résultat obtenu précédemment. Néanmoins, l'expression de la valeur de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule est basée sur un modèle à symétrie sphérique (modèle de la sphère source de chaleur). Celui-ci n'est donc pas parfaitement adapté pour décrire le signal photothermique d'un nanotube de carbone à symétrie cylindrique [71]. D'autant plus que les nanotubes de carbone présentent des propriétés de conductivité thermique exceptionnelles. En effet, la conductivité thermique d'un SWNT selon son axe est autour de $3500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température ambiante [96] (~ 10 fois plus importante que celle du cuivre ou de l'or). Ainsi, la chaleur emmagasinée par le nanotube peut être restituée au milieu environnant en dehors du spot du faisceau sonde (par les extrémités du nanotube). Ce faisant, la mesure réalisée est donc susceptible de sous-estimer la valeur de la section efficace d'absorption.

Les deux méthodes décrites ici donnent ainsi des résultats partiels ou insatisfaisants en termes de modèle. Ils sont donc potentiellement sujets à des biais systématiques de mesure.

Récemment une étude en diffusion Rayleigh portant sur des nanotubes individuels semiconducteur de 1,15 nm de diamètre⁸ a permis de déterminer leur section efficace d'absorption à leur seconde transition optique *via* la mesure de leur conductivité optique [97]. Les auteurs donnent une valeur de $\sigma_{abs} = 2,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$. Cette valeur est supérieure à celle obtenue précédemment, mais elle est difficilement comparable car obtenue sur des nanotubes de chiralité différente.

Enfin, une étude utilisant le dispositif de spectroscopie par modulation spatiale en réflexion (*Reflexion Spatial Modulation Spectroscopy*, RSMS) décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit (p.29) a permis de réaliser une estimation de la section efficace d'absorption sur un nanotube de diamètre 1,3 nm (déterminé par spectrométrie Raman et AFM) synthétisé par CVD sur un substrat de silicium [54]. Une image de RSMS d'un nanotube de carbone est présentée sur la Figure IV-3. La valeur de la section efficace d'absorption mesurée est de l'ordre de $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ proche de la troisième transition optique (S_{33}) pour une polarisation parallèle à l'axe du nanotube.

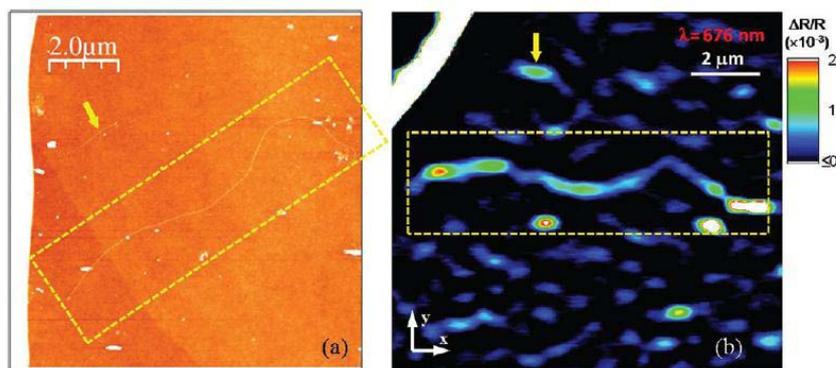


Figure IV-3 : Images AFM (a) et RSMS (b) d'un même nanotube individuel déposé sur substrat de silicium. Extrait de la référence [54].

Dans ce contexte, la détermination de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone individuels de chiralité connue revêt un intérêt majeur.

IV.2. Absorption directe modulée pour détecter des nanotubes de carbone (6,5)

IV.2.1. Les nanotubes de carbone (6,5)

IV.2.1.a. Intérêt

Les nanotubes de carbone (6,5) ont été très largement étudiés de par leur abondance dans les échantillons synthétisés par les méthodes standard telles que la synthèse HiPco ou CoMoCat. En effet, comme le montre le spectre d'absorption d'un échantillon de

⁸ Cette estimation est réalisée à partir de mesures en diffusion Rayleigh permettant d'identifier les résonances optiques combinées avec des mesures AFM permettant d'évaluer le diamètre approximatif du nanotube.

nanotube HiPco, le pic du spectre d'absorbance correspondant aux nanotubes (6,5) peut avoir un poids relativement important dans ces échantillons (Figure IV-4).

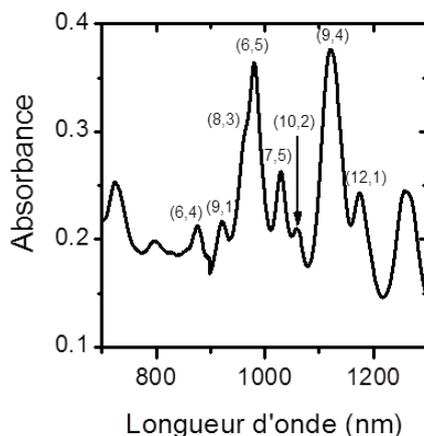


Figure IV-4 : Spectre d'absorbance d'un échantillon de nanotubes HiPco. Cet échantillon est celui qui a été utilisé pour l'expérience de mesure directe de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5).

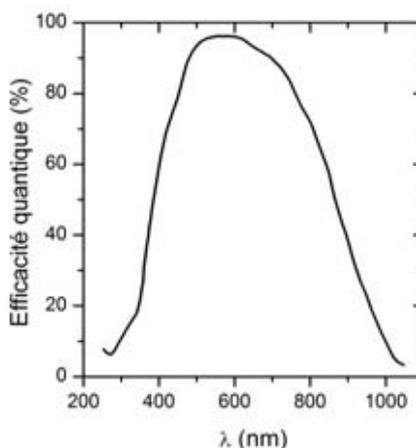


Figure IV-5 : Evolution de l'efficacité quantique de la caméra CCD Micromax (Princeton Instruments). L'efficacité quantique s'effondre après $\lambda = 1\mu\text{m}$.

De plus, la première résonance optique des nanotubes (6,5) se situe autour de 985 nm (Figure IV-4). A cette longueur d'onde les détecteurs standard Silicium sont encore sensibles. Le signal de luminescence de ces objets peut donc être détecté avec une photodiode à avalanche ou une caméra CCD. La courbe de sensibilité de la caméra CCD (Micromax - PRINCETON INSTRUMENTS) qui a été utilisée pour nos expériences est présentée sur la Figure IV-5. Les SWNTs (6,5) sont donc des nanotubes de choix pour les expériences de microscopie de luminescence.

IV.2.1.b. Section efficace d'extinction des nanotubes (6,5) à leur seconde transition optique.

Les résultats des études décrites précédemment laissent attendre une valeur de la section efficace d'absorption des nanotubes (6,5) autour de 10^{-17} cm²/atome de carbone à leur seconde transition optique pour un faisceau incident polarisé parallèlement à l'axe du nanotube. Pour un nanotube excité à sa seconde transition optique et de longueur supérieure à la dimension du faisceau d'excitation, la section efficace d'absorption

attendue est d'environ 20 nm^2 . Cette valeur est du même ordre de grandeur que la section efficace d'absorption des nanoparticules d'or de 10 nm détectées en absorption directe modulée ($\sigma_{Au} = 41 \text{ nm}^2$).

De plus, des expériences de diffusion Rayleigh ont permis de mesurer la section efficace de diffusion des nanotubes (6,5) à leur seconde transition optique [97], elle est 100 fois plus faible que la section efficace d'absorption. Pour les nanotubes de petit diamètre, la section efficace d'extinction peut donc être assimilée à la section efficace d'absorption.

La méthode d'absorption directe modulée devrait ainsi permettre de détecter des nanotubes de carbone (6,5) avec un bon rapport signal à bruit si l'excitation est réalisée proche de la seconde transition optique. Elle permettra aussi de mesurer leur section efficace d'absorption.

IV.2.2. Préparation des échantillons

L'échantillon de nanotubes que nous utilisons pour ces expériences a été synthétisé par la méthode HiPco. Il présente une forte concentration en nanotube (6,5) comme le montre son spectre d'absorption présenté Figure IV-4.

Quelques microgrammes de nanotubes sont mis en micelle dans 10 mL d'une solution aqueuse de deoxycholate de sodium (DOC, 1% en masse). La dispersion est soniquée brièvement (en utilisant le sonicateur sonde MICROSON-Ultrasonic Cell Disruptor) puis centrifugée de manière à éliminer les amas de nanotubes ainsi que matériel non suspendu. Une goutte de la solution de nanotubes est étalée à la tournette (*spin-coat*) sur une lamelle de microscope. La concentration en nanotubes de la solution est ajustée de manière à ce que la concentration surfacique n'excède pas $1 \mu\text{m}^{-2}$. De la même manière que pour les expériences sur nanoparticules d'or nous avons apporté un grand soin à la propreté des lamelles de microscope (voir p.75). Enfin, les échantillons sont recouverts d'une goutte d'huile à immersion de manière à pouvoir collecter le signal transmis à travers l'échantillon avec un objectif de grande ouverture numérique. Cette huile présente l'avantage de constituer un très bon milieu pour la diffusion de la chaleur pour l'imagerie photothermique hétérodyne, en effet, son coefficient dn/dT est 5 fois supérieur à celui de l'eau (voir p.51).

IV.2.3. Montage optique : microscopie corrélative

Le but de cette expérience est de déterminer de manière absolue la valeur de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone monoparois individuels. Nous utilisons le dispositif d'absorption directe modulée pour déterminer la section efficace d'absorption de nanotubes (6,5) individuels à une longueur d'onde (561 nm) proche de leur seconde transition optique. Nous précisons ici que la direction de polarisation du faisceau incident est parallèle à l'axe du nanotube.

Nous implémentons sur notre microscope un dispositif de microscopie de luminescence en champ large. L'énergie des transitions optiques des nanotubes de carbone étant une signature de leur chiralité, leur signal de luminescence nous permettra

de ne sélectionner que des nanotubes (6,5) pour réaliser la mesure de section efficace d'absorption.

De plus, il est essentiel, lorsque l'on mesure le signal d'absorption d'un nanotube, de s'assurer que ce signal n'est pas pollué par un signal d'absorption ou de diffusion parasite. La sensibilité du dispositif d'absorption directe modulée n'est pas toujours suffisante pour repérer la présence de nano-objets absorbants situés autour ou sur le nanotube d'intérêt. Pour cette raison, nous implémentons un dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne sur le dispositif expérimental d'absorption directe modulée.

En résumé, notre dispositif expérimental permet de réaliser la mesure de section efficace d'absorption de nanotubes de carbones individuels, d'acquérir les images en imagerie photothermique hétérodyne et en microscopie de luminescence en champ large du même nanotube (Figure IV-6).

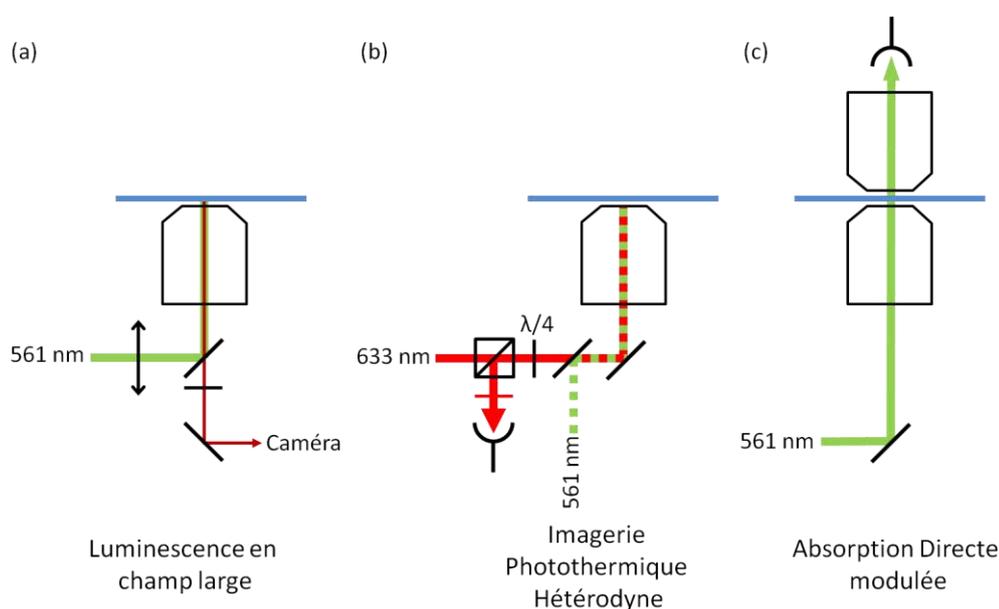


Figure IV-6 : Représentation schématique des configurations expérimentales utilisées. (a) Microscopie de luminescence en champ large. (b) Imagerie photothermique hétérodyne. (c) Absorption directe modulée

IV.2.3.a. Microscopie de luminescence

Un dispositif de microscopie de luminescence en champ large a été adapté sur le microscope d'absorption directe modulée. Pour cela nous utilisons le laser émettant à 561 nm proche de la seconde transition optique des nanotubes de carbone (6,5) et (6,4) [98]. Le faisceau est focalisé sur le plan focal arrière de l'objectif grâce à une lentille de courte distance focale. En conjuguant l'image du plan focal de l'objectif sur une caméra CCD (PRINCETON INSTRUMENTS-MicroMAX:512BFT), un champ de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ est observable. À la sortie de l'objectif le signal de luminescence est filtré spectralement grâce à un miroir dichroïque (CHROMA-605 DCXR) ne réfléchissant que les longueurs d'onde inférieures à 605 nm et un filtre passe-haut (SEMROCK-RazorEdge BLPC1-635R) bloquant tous les signaux de longueur d'onde inférieure à 635 nm. L'efficacité quantique de la caméra chute fortement après $1 \mu\text{m}$ (Figure IV-5). Avec un tel dispositif et compte

tenu des chiralités de nanotubes présentes dans notre échantillon, nous ne détectons que les nanotubes (6,4) et (6,5).

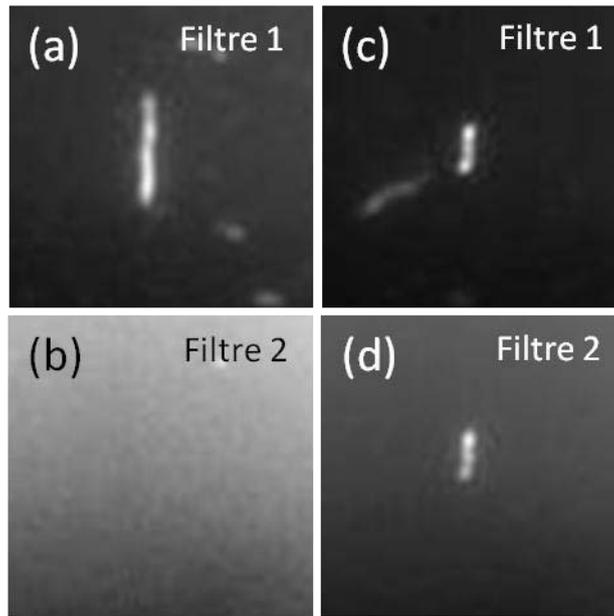


Figure IV-7 : Image de microscopie en champ large de nanotubes de carbones individuels. Les images (a) et (b) sont acquises sur un même nanotube avec les filtres 1 et 2 respectivement. Le signal de luminescence de ce nanotube n'est pas transmis par le filtre 2, c'est donc un (6,5). Sur les images (c) et (d) acquises sur un autre SWNT, on peut observer que le signal de ce SWNT est transmis par les deux filtres, c'est donc un (6,4) que nous ne retiendrons pas pour la suite de notre étude.

Pour la sélection des nanotubes sur lesquels la mesure d'absorption est effectuée nous utilisons, dans un premier temps, la microscopie de luminescence en champ large. Nous sélectionnons uniquement les nanotubes très brillants, bien isolés et orientés dans la direction perpendiculaire à la direction de déplacement du faisceau en absorption directe modulée (Figure IV-7 (a)).

Nous disposons d'un filtre interférentiel centré sur 880 nm (CHROMA-D880/40M) qui ne laisse passer que le signal de luminescence des nanotubes (6,4) (filtre 2). En réalisant les images du même nanotube avec les deux filtres successivement, il est ainsi possible de déterminer la chiralité du nanotube que nous sommes entrain d'imager et ainsi de sélectionner uniquement les (6,5). La Figure IV-7 illustre le principe de cette sélection.

IV.2.3.b. Imagerie photothermique hétérodyne

Un dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne (voir chapitre 2) a été adapté sur le microscope. Ici, nous utilisons le même laser à 561 nm pour le chauffage que pour la microscopie de luminescence. Le faisceau sonde est celui d'un laser HeNe à 633 nm dont la puissance de sortie est autour de 18 mW. La sensibilité de ce dispositif est bien meilleure que celle du dispositif d'absorption directe modulée. Nous pouvons ainsi faire une image moins bruitée du nanotube d'intérêt et déterminer s'il est suffisamment bien isolé des autres nano-objets absorbants (particules de catalyseur, nanotubes d'autres chiralités : semiconducteurs ou métalliques non observés à la caméra ...) comme cela est illustré sur la Figure IV-8.

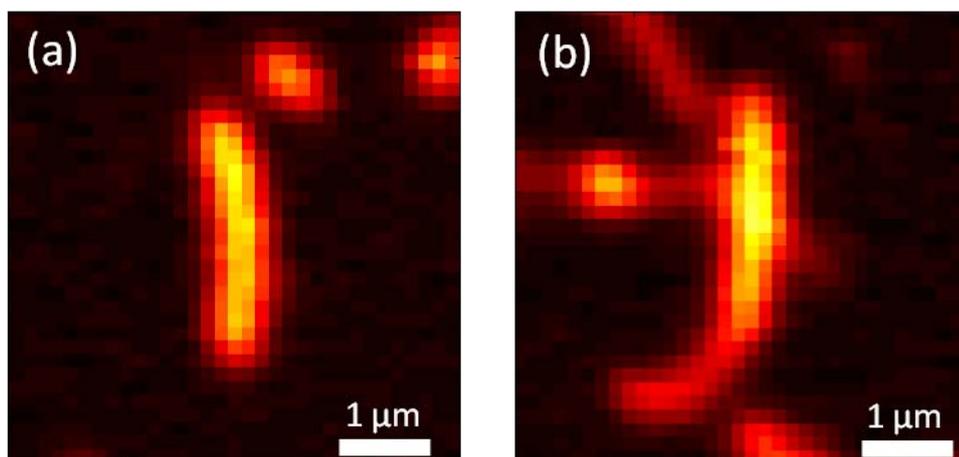


Figure IV-8 : Images photothermiques (a) d'un nanotube bien isolé de son environnement et (b) d'un nanotube superposé à d'autres objets ayant un signal d'absorption.

IV.2.4. Imagerie de nanotubes de carbones (6,5)

Nous avons acquis successivement les images de luminescence, d'absorption directe modulée et photothermique d'une même zone de l'échantillon. Ces trois images sont présentées sur la Figure IV-9. L'image de luminescence acquise avec une intensité d'excitation de l'ordre de 10 kW/cm² à 561 nm est comparée avec l'image d'absorption directe modulée, acquise avec une intensité d'excitation de 80 kW/cm² et une amplitude de déplacement du faisceau de 40 nm ; et l'image photothermique acquise avec une intensité d'excitation de 400 kW/cm² à 561 nm en présence du faisceau sonde à 633 nm. Comme en témoignent les cercles blancs sur les différentes images, la position de chaque spot sur l'image de luminescence est parfaitement corrélée à un spot sur les images d'absorption directe modulée et photothermique.

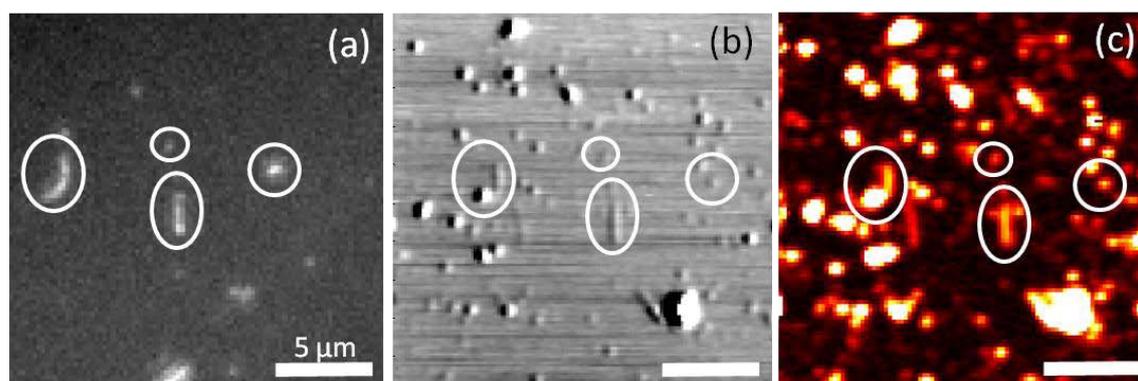


Figure IV-9 : Images (a) de luminescence, (b) d'absorption directe modulée et (c) photothermique d'une même région d'un échantillon contenant des nanotubes de carbone.

L'image d'absorption directe modulée contient nettement plus de spot que l'image de luminescence, elle donne donc une idée plus complète de la composition des échantillons de nanotubes. Les nanotubes les plus luminescents sont tout à fait visibles sur cette image. La plupart des spots d'absorption absents de l'image de luminescence sont très probablement issus de nanotubes métalliques ou de nanotubes semiconducteurs émettant avec un trop faible rendement de luminescence ou à des longueurs d'ondes supérieures à la limite de sensibilité de notre détecteur (environ 1 μm). Il est aussi possible que quelques

spots correspondent à des nanotubes agrégés en fagots non luminescents ou à des impuretés métalliques.

L'image photothermique présente un rapport signal à bruit supérieur à l'image d'absorption directe modulée. En photothermique, la grande majorité des nanotubes sont imagés avec de très bons rapports signal à bruit (>100). La comparaison des images photothermiques et d'absorption directe modulée montre clairement la nécessité d'utiliser l'imagerie photothermique hétérodyne dans notre expérience pour vérifier que notre nanotube est bien isolé sur le substrat.

Pour les trois images, la polarisation du faisceau exciteur est orientée dans la direction verticale. C'est pourquoi on ne distingue pas de nanotubes orientés horizontalement.

IV.3. Mesure directe de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5)

IV.3.1. Absorption directe modulée

De la même manière que pour les nanoparticules d'or (chapitre 3), il est possible d'extraire la section efficace d'absorption d'un nanotube à partir de son signal d'absorption directe modulée. Nous chercherons ici à déterminer la section efficace d'absorption par unité par atome de carbone du nanotube σ_C . Pour les nanotubes de carbone, à la différence des nanoparticules d'or qui peuvent être considérées ponctuelles au centre du faisceau, le signal d'absorption modulée est la somme des contributions de différents segments du nanotube dans le faisceau. On ne peut plus appliquer directement l'équation [III-14].

L'expression de la puissance transmise à travers le nanotube oscillant à la fréquence f à travers le nanotube P_{mod} est donc obtenue en intégrant l'expression [III-11] sur toute la longueur du nanotube :

$$P_{mod}(x, y) = \int_{x-L/2}^{x+L/2} -\frac{8y}{\pi w_0^4} n_C \sigma_C \delta P_{inc} \exp\left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{w_0^2}\right] dx \quad [IV-2]$$

où L est la longueur du nanotube et n_C est le nombre d'atomes de carbone par unité de longueur du nanotube ($n_C = 88271 \mu\text{m}^{-1}$ pour les nanotubes (6,5)). Il vient alors :

$$P_{mod}(x, y) = -\sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{\delta}{w_0^3} P_{inc} n_C \sigma_C y e^{\frac{-2y^2}{w_0^2}} \left[\text{erf}\left[\frac{\sqrt{2}}{w_0}\left(x + \frac{L}{2}\right)\right] - \text{erf}\left[\frac{\sqrt{2}}{w_0}\left(x - \frac{L}{2}\right)\right] \right] \quad [IV-3]$$

Nous n'avons étudié que des nanotubes de plusieurs μm de long, donc significativement plus longs que la dimension du faisceau dans le plan de l'échantillon, ainsi, nous pouvons exprimer la valeur de σ_C en fonction de l'amplitude pic-pic du signal d'absorption directe modulée A_{pp} :

$$\sigma_c = \frac{\sqrt{2\pi} e^2 \frac{1}{8} w_0^2 A_{pp}}{n_c \delta P_{inc}} \quad [\text{IV-4}]$$

La Figure IV-10 présente les trois images du même nanotube acquises par les trois méthodes de microscopie décrites précédemment. En absorption directe modulée (Figure IV-10 (c)), le nanotube est détecté avec une bonne sensibilité (RSB ~ 30) pour un temps d'intégration de 25 ms/pixel, une amplitude de déplacement du faisceau de 40 nm et une puissance du faisceau d'excitation de 70 μW .

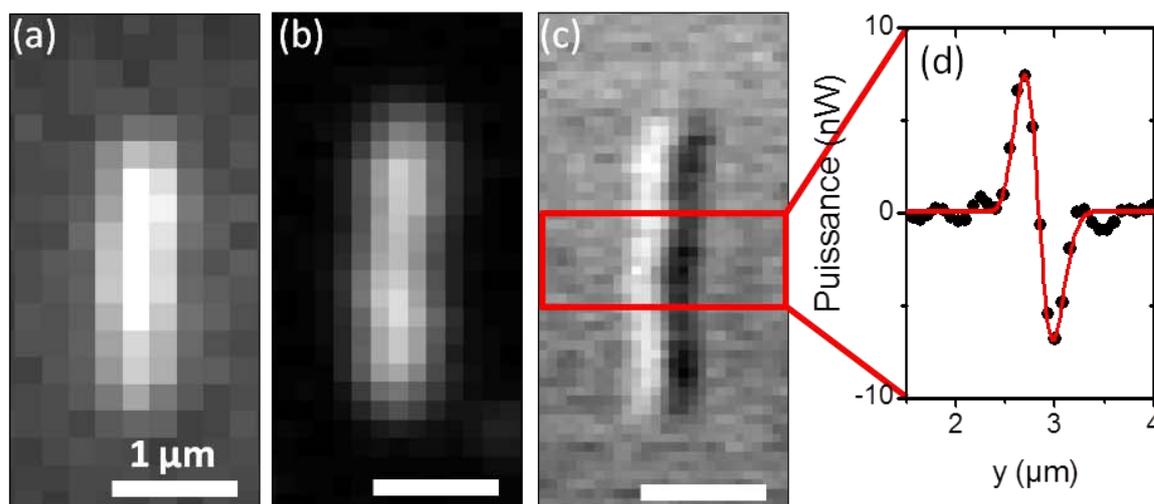


Figure IV-10 : Images (a) de luminescence, (b) photothermique et (c) d'absorption d'un même nanotube. Sur l'image d'absorption, la zone sur laquelle la moyenne des profils est calculée est indiquée par un cadre rouge. (d) Le profil moyen des puissances absorbées est ajusté par la dérivée première du profil du faisceau.

Nous extrayons les profils du signal sur la longueur du nanotube et nous les moyennons de manière à obtenir le profil du signal moyen (Figure IV-10 (d), la zone sur laquelle les profils sont moyennés est indiquée par un carré rouge). Nous obtenons alors l'amplitude pic-pic du signal d'absorption directe modulée de manière à calculer la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone à la longueur d'onde d'excitation (561 nm). La mesure est répétée sur un grand nombre de nanotubes (73).

IV.3.2. Spectroscopie d'excitation de la photoluminescence

La mesure de section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5) est réalisée à 561 nm. Pour que cette valeur ait un sens en métrologie, il est important de la rattacher à une transition optique donnée. Le laser d'excitation est proche de la longueur d'onde de la seconde transition optique des nanotubes. En connaissant la forme spectrale de cette raie on peut donc déterminer le rapport de proportionnalité entre la valeur de σ_{abs} à 561 nm et celle au pic de la S_{22} . Nous avons acquis le spectre d'excitation de photoluminescence (*PhotoLuminescence Excitation, PLE*) de nanotubes (6,5) individuels. Pour les nanotubes de carbone, ce spectre reproduit la forme du spectre d'absorption. Nous pouvons ainsi connaître la position exacte et la forme de la seconde transition optique des nanotubes (6,5) de nos échantillons.

IV.3.2.a. Dispositif expérimental

Préparation des échantillons

Comme cela a été présenté au premier chapitre de cette thèse (p.20), l'environnement d'un nanotube modifie ses propriétés photophysiques et peut induire un déplacement des raies du spectre. Pour nos études, il est donc essentiel de réaliser le spectre d'excitation de la photoluminescence sur des échantillons préparés de manière identique à ceux utilisés pour la mesure de section efficace d'absorption. Pour les mesures de PLE, des nanotubes issus de la même solution que précédemment sont donc déposés à la tournette sur une lamelle de verre préalablement nettoyée.

Montage optique

La méthode de PLE consiste à exciter le SWNT avec une longueur d'onde variable autour de la résonance d'intérêt (ici la S_{22}) et à en collecter la luminescence radiative depuis la S_{11} . On se place dans le régime où l'intensité de photoluminescence est proportionnelle à la puissance absorbée.

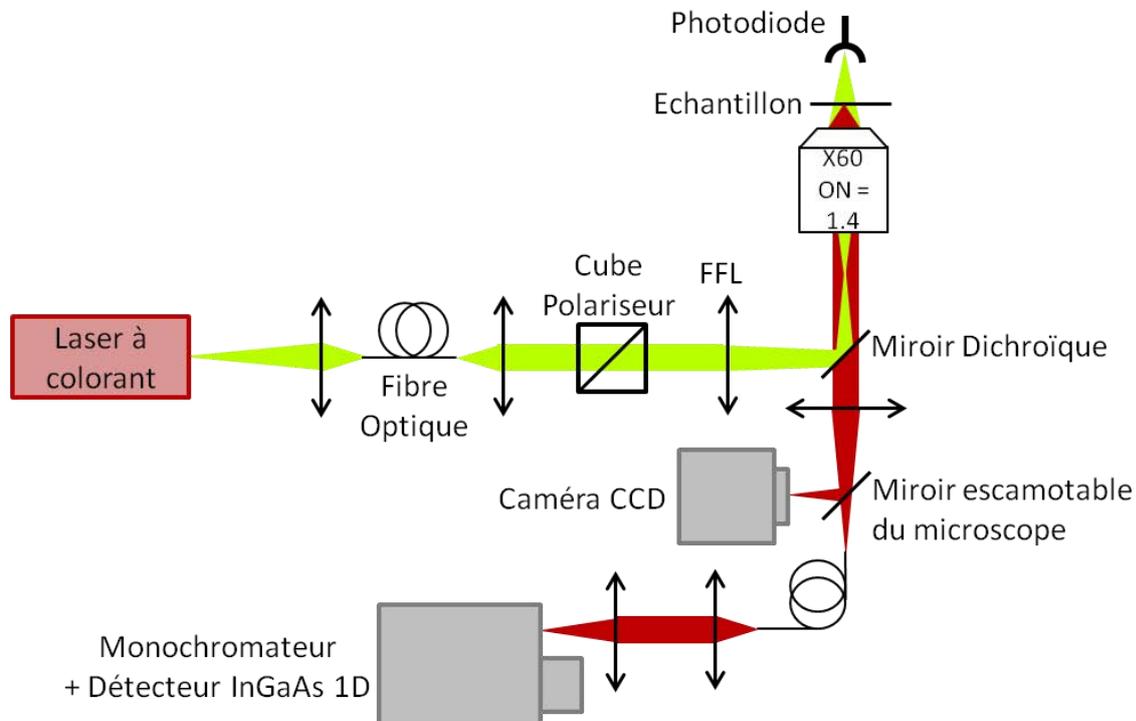


Figure IV-11 : Dispositif expérimental de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence

Les expériences de PLE sont réalisées sur un autre microscope que celui utilisé pour la mesure de section efficace d'absorption. Les principaux éléments du dispositif sont présentés sur la Figure IV-11. Ici, le faisceau d'un laser à colorant accordable continu sur la plage 540-600 nm illumine en champ large l'échantillon. Le signal de luminescence des nanotubes est ensuite filtré spectralement et détecté grâce à une caméra CCD (PRINCETON INSTRUMENTS-ProEM). La fibre optique monomode et le cube polariseur en sortie du laser permettent de maintenir la direction et la polarisation du faisceau constantes quelle que soit la longueur d'onde. L'intensité d'excitation est ajustée grâce à une densité continue variable de manière à ce qu'elle soit la même pour les

différentes longueurs d'onde d'excitation. La photodiode située juste au dessus de l'échantillon permet de contrôler cette intensité d'excitation.

Le signal de luminescence est envoyé soit vers la caméra soit vers le monochromateur suivi par un détecteur InGaAs 1D (ROPER SCIENTIFIC – OMA V refroidit à l'azote) pour enregistrer le spectre de luminescence du nanotube d'intérêt. La chiralité des nanotubes peut alors être identifiée par la longueur d'onde du pic d'émission.

IV.3.2.b. Spectres d'excitation de la photoluminescence de nanotubes (6,5)

L'expérience d'excitation de la photoluminescence a été réalisée avec une statistique correspondant à l'étude de 8 SWNTs. Chacun d'entre eux donne lieu à une série d'images enregistrées à toutes les longueurs d'ondes comprises entre 540 et 600 nm par pas de 2 nm. L'analyse de ces images permet d'extraire l'évolution du signal de luminescence pour chaque nanotube en fonction de la longueur d'onde d'excitation, on obtient alors un spectre de PLE. Un exemple représentatif de ce type de spectre obtenu à partir de nos acquisitions est présenté sur la Figure IV-12.

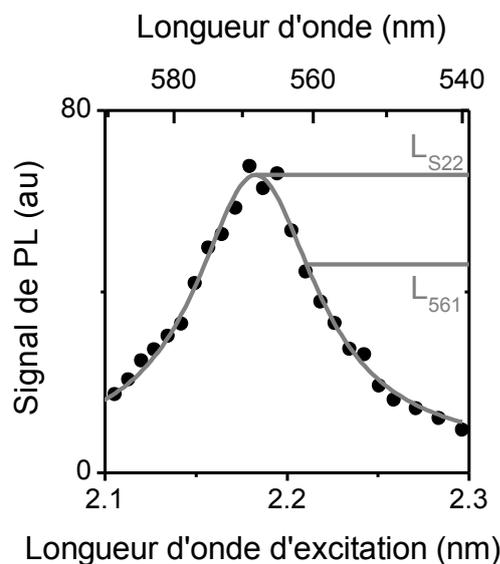


Figure IV-12 : Spectre d'excitation de la photoluminescence d'un nanotube de carbone (6,5) individuel. Ce spectre est ajusté par une Lorentzienne. Les traits en gris indiquent le signal de luminescence au pic de la S_{22} (L_{S22}) et à la longueur d'onde de mesure de la section efficace d'absorption (L_{561}).

Les deux grandeurs à extraire des spectres sont d'une part la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{22} et d'autre part le facteur de correction de la section efficace d'absorption qui correspond au rapport des intensités de luminescence au pic de la S_{22} et à 561 nm (longueur d'onde de notre mesure d'absorption directe) :

$$F = \frac{L_{S22}}{L_{561}} = \frac{\sigma_{C \text{ pic } S22}}{\sigma_{C \text{ 561 nm}}} \quad [\text{IV-5}]$$

Pour obtenir ces valeurs, les spectres de PLE sont ajustés par une fonction Lorentzienne. Les distributions correspondant aux résultats des huit SWNTs individuels sont présentées sur la Figure IV-12. L'énergie du pic de la seconde transition optique des nanotubes est évaluée à $E_{22} = 2,180 \pm 0,005$ eV soit $\lambda_{22} = 569 \pm 2$ nm. D'autre part en prenant en compte la distribution des largeurs des spectres d'absorption, le facteur de correction de la section efficace d'absorption est estimé à $F = 1,47 \pm 0,12$.

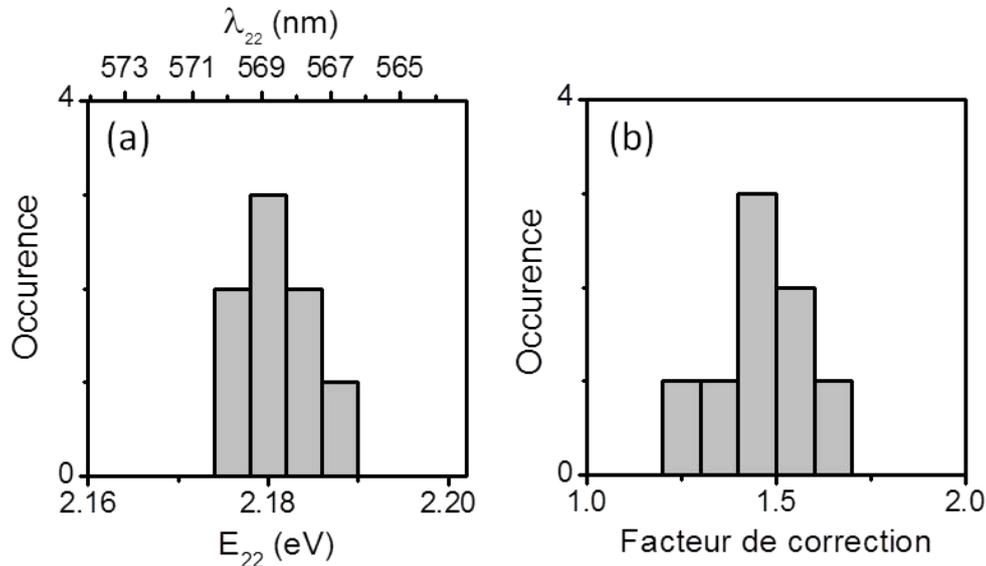


Figure IV-13 : Distributions expérimentales (a) de l'énergie de la seconde transition optique (E_{22}) et (b) du facteur de correction des sections efficaces d'absorption.

IV.3.3. Section efficace d'absorption des nanotubes de carbone (6,5)

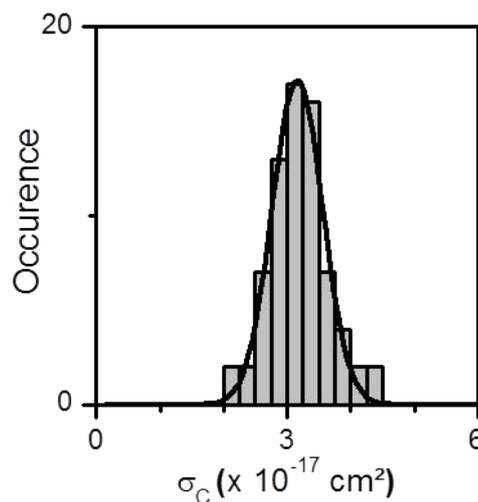


Figure IV-14 : Distribution des sections efficaces d'absorptions à la seconde transition optique mesurées sur 73 nanotubes individuels. Cette distribution est ajustée par une gaussienne centrée sur $\sigma_C = (3,2 \pm 0,5) 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$.

La mesure de section efficace d'absorption à 561 nm a été réalisée à partir de 73 profils de nanotubes du même type que celui présenté à la Figure IV-10. La distribution des valeurs obtenues est présentée sur la Figure IV-14. Cette distribution est très

monodisperse et peut être ajustée par une gaussienne. Cela signifie donc bien que les nanotubes que nous avons étudiés sont uniquement des (6,5) bien individualisés. Nous obtenons une valeur de section efficace d'absorption pour les nanotubes (6,5) à leur seconde transition optique :

$$\sigma_C = (3,2 \pm 0,5) 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$$

Cette valeur constitue la première mesure directe de la section efficace d'absorption de nanotubes de chiralité connue à l'échelle du nanotube individuel. La mesure présentée ici a été réalisée sur de très longs nanotubes (6,5) (longueur grande devant la résolution du dispositif). La population de nanotubes que nous avons étudiée ne présente donc pas de variabilité en chiralités, de plus, la variabilité en longueurs de nanotubes ne rentre pas en considération dans notre mesure.

Nous mesurons la valeur de σ_C par une méthode directe, nous pouvons donc déterminer directement son exactitude ainsi que sa précision. Tout d'abord, les erreurs relatives sur la détermination de w_0 (2%, ce qui se traduit en une erreur de 4% sur la valeur de σ_C), de δ (5%) et du facteur de correction F (9%) peuvent introduire un biais systématique sur la détermination de σ_C . Ainsi l'exactitude de la mesure est affectée à hauteur de 18 %.

De plus, nous estimons que la précision de la mesure est de 15 %. Tout d'abord, le rapport bruit à signal sur la mesure de A_{pp} est de 10%. Nous devons aussi tenir compte de la précision sur la mesure de la puissance du faisceau qui est de 1%. Enfin, les fluctuations de la valeur de w_0 dues à la marge d'erreur sur la focalisation du faisceau d'un échantillon à l'autre sont de 2%.

La dispersion des données ($\pm 16\%$) reflète donc la précision de la détermination de σ_C tandis que son exactitude s'étale sur 18%.

IV.3.4. Comparaison avec les valeurs obtenues précédemment

Au début de ce chapitre, les différents protocoles de mesure de la section efficace d'absorption des nanotubes utilisés par différents groupes ont été décrits. Les résultats correspondants sont présentés sur le graphique de la Figure IV-15. Toutes les valeurs mesurées ont été ramenées à la S_{22} pour une polarisation parallèle à l'axe des nanotubes. Le facteur de conversion entre $\sigma_{abs\ S11}$ et $\sigma_{abs\ S22}$ est extrait du spectre d'absorption d'ensemble d'un échantillon de nanotubes HiPco enrichi en (6,5) [99].

Il apparaît clairement que les mesures antérieures de section efficace d'absorption réalisées à partir de mesures d'ensemble ont sous-estimé la valeur de σ_{abs} . Cela montre que les effets intrinsèques de moyenne liés aux mesures d'ensemble ne sont pas négligeables sur des échantillons aussi variables que les nanotubes. De plus, comme on pouvait le penser, la mesure réalisée en 2008 dans notre groupe [86] a légèrement sous-estimé la valeur de σ_{abs} . Nous pouvons penser que cela est lié à la présence de défauts photo-induits sur les nanotubes qui modifient le comportement de saturation.

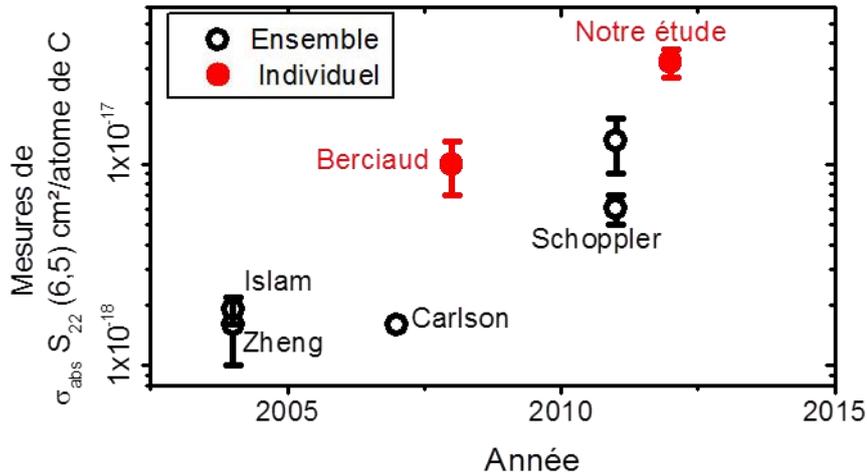


Figure IV-15 : Différentes mesures de la section efficace d'absorption des nanotubes (6,5) à la seconde transition optique.

IV.4. Mobilité des excitons dans les nanotubes (6,5) en régime d'excitation continue.

La photoexcitation des nanotubes de carbone monoparois induit la formation d'excitons très fortement liés. Des travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés pour déterminer la taille et la mobilité des excitons [100-102].

IV.4.1. Linéarité du signal d'absorption modulée

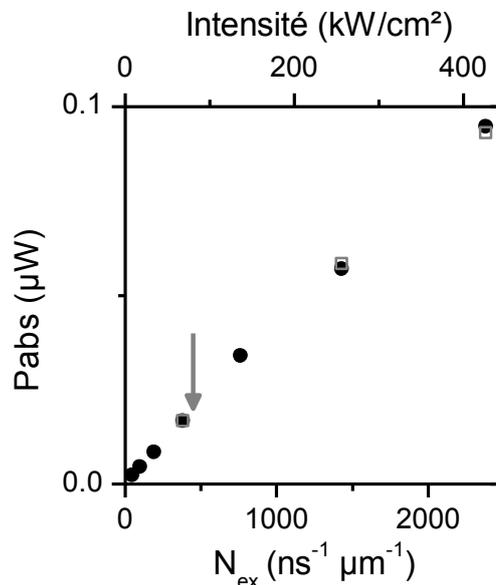


Figure IV-16 : Linéarité du signal d'absorption issu d'un nanotube (6,5) vis-à-vis de l'intensité d'excitation et de la densité d'excitons préparés par unité de temps et unité de longueur du nanotube. Les mesures d'absorption sont réalisées pour une énergie d'excitation de 80 kW/cm², la flèche verticale indique cette intensité.

Une étude du signal d'absorption en fonction de l'intensité incidente sur le nanotube a été menée sur plusieurs nanotubes. La Figure IV-16 présente l'évolution représentative de

la puissance absorbée par le nanotube en fonction du taux d'excitons créés par longueur de tube. La flèche rouge indique l'intensité d'excitation pour laquelle les mesures de section efficace d'absorption ont été effectuées. Dans ce régime, l'absorption est linéaire en fonction de l'intensité d'excitation. Notre étude a donc bien été effectuée en régime de faible excitation. On observe ce comportement jusqu'à de très grandes fluences incidentes sur le nanotube : 3000 excitons préparés par μm et par ns.

Pour de faibles densités d'excitons, la durée de vie des excitons dans le nanotube est de 55 ps [86]. Lorsque la densité d'excitons augmente, leur durée de vie est réduite du fait des processus d'annihilation exciton-exciton qui deviennent prépondérants $\tau_{EEA} \approx 1 \text{ ps}$. Il est donc impossible de déterminer la concentration réelle d'excitons présents dans le nanotube. Néanmoins, ce résultat nous montre que les processus mis en jeu pour de fortes concentrations en excitons ne modifient pas le spectre d'absorption des nanotubes contrairement à ce qui est observé pour leur spectre de luminescence (voir la description des expériences de saturation de la luminescence au paragraphe IV.1.2).

IV.4.2. Vers une mesure directe de la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes

IV.4.2.a. Longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes

La compréhension de la dynamique de mobilité des excitons est essentielle pour des applications mettant en jeu le transport d'énergie intra- et inter-nanotube telles que les cellules photovoltaïques.

La longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes de carbone a été déterminée expérimentalement principalement par des mesures en microscopie de nanotubes individuels. Des expériences mettant en évidence le photoblanchiment en « marches d'escalier » du signal de luminescence d'un nanotube unique lors de l'ajout de défauts structuraux à la surface du nanotube (fonctions chimiques), ont donné une valeur de la longueur de diffusion des excitons dans les SWNTs en micelles de SDBS de 90 nm [103] et de 250 nm pour des SWNTs en micelles de DOC [104].

Récemment, une étude par Crochet et al. [105] a permis d'estimer la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes semiconducteurs (6,5) en micelles de DOC à température ambiante immobilisés dans un gel d'agarose par analyse de leurs profils de luminescence à leurs extrémités. Cette étude permet de s'affranchir de l'ambiguïté sur la mesure de l_D liée à la mobilité éventuelle des impuretés électroniques [106] utilisées pour les expériences précédentes [103, 104]. Le modèle permettant d'extraire la longueur de diffusion fait l'hypothèse que la position des bouts des tubes est connue. Les excitons diffusent vers les bouts du tube qui éteignent la luminescence. Nous allons montrer que grâce aux mesures d'absorption, il est possible d'identifier la dimension physique des bouts et de comparer les profils d'absorption et de luminescence pour obtenir une valeur de l_D plus fiable.

IV.4.2.b. Description de la diffusion des excitons pour une excitation en champ large

La mesure réalisée par Crochet et al. [105] repose sur l'étude de l'extinction de la luminescence aux bouts des nanotubes pour sonder la mobilité des excitons. En faisant l'hypothèse que les excitons se comportent comme des diffuseurs unidimensionnels de sorte que les bouts du nanotube éteignent complètement la luminescence et que la distribution des temps de vie des excitons τ_{PL} peut être approximée par une mono-exponentielle, la densité axiale d'excitons est donnée par la solution de l'équation de la diffusion à une dimension indépendante en temps :

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = + \frac{c}{\tau_{PL}} - S \quad [IV-6]$$

où S est le taux d'excitation uniforme sur toute la longueur du nanotube et D la constante de diffusion de l'exciton. Avec la condition aux limites $c(x \leq 0) = c(x \geq L) = 0$ et le fait que l'intensité d'émission soit uniforme le long du NT et proportionnelle à la concentration en excitons en régime permanent, donnée par $S\tau_{PL}$, la solution est de la forme :

$$c(x) = \left[1 - \frac{\sinh(x/l_D) + \sinh[(L-x)/l_D]}{\sinh(L/l_D)} \right] \quad [IV-7]$$

où L est la longueur du nanotube et $l_D = \sqrt{D\tau_{PL}}$ la longueur de diffusion de l'exciton. $S\tau_{PL}$ est prise égale à 1 de manière à normaliser l'équation.

En ajustant le profil de luminescence des nanotubes par la convolution de cette fonction avec la fonction d'étalement du point (*Point Spread Function*, PSF), Crochet et al. ont déterminé $l_D = 200 \pm 60$ nm [105] en accord avec les expériences de photoblanchiment en marche d'escalier [103, 104]. La Figure IV-17 présente le profil d'intensité axial d'un nanotube de carbone ajusté par la fonction présentée à l'équation [IV-7] à chaque bout. Les paramètres de la fonction d'ajustement sont la longueur du nanotube et la longueur de diffusion. La forme de la PSF est déterminée par l'ajustement du profil d'intensité dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube.

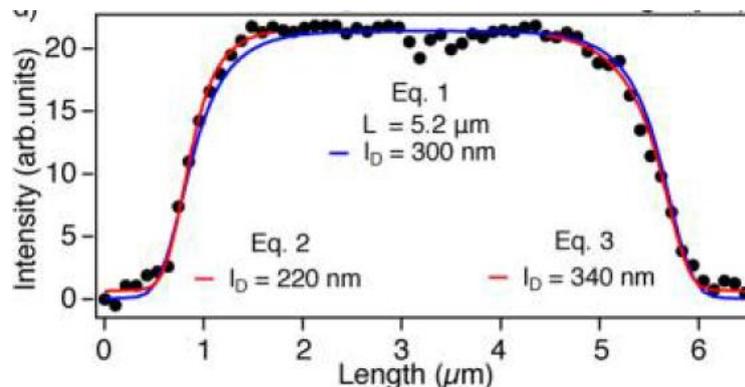


Figure IV-17 : Profil axial de luminescence d'un nanotube (6,5) ajusté par la fonction présentée à l'équation [IV-7].

IV.4.2.c. Principe de notre mesure : modèle utilisé pour la description de la diffusion des excitons pour une excitation confocale

Afin de compléter l'expérience de Crochet et al. nous avons réalisé ici une excitation confocale permettant une résolution accrue de la luminescence et enregistré le profil d'absorption sur le même nanotube avec le même faisceau excitateur. Dans le cas d'une excitation confocale, l'équation différentielle à une dimension indépendante du temps décrivant l'évolution de la densité axiale d'excitons devient :

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = + \frac{c}{\tau_{PL}} - S e^{-2x^2/\omega_0^2} \quad [\text{IV-8}]$$

où ω_0 est la largeur du faisceau d'excitation à $1/e$.

Pour l'interprétation des profils de luminescence, nous extrayons la longueur du nanotube à partir de l'image d'absorption puis nous simulons les profils de luminescence. Notre modèle tient compte de l'excitation confocale mais aussi de la dimension finie de la détection.

IV.4.2.d. Montage de microscopie confocale de luminescence

Dans cette expérience, nous utilisons le faisceau excitateur utilisé pour les expériences d'absorption. La modulation de sa position est bien sûr supprimée. Nous plaçons un miroir dichroïque « froid » ne réfléchissant que les basses longueurs d'onde sur le trajet de ce faisceau. Le signal de luminescence du nanotube est collecté par le même objectif de microscope que pour l'excitation, puis réfléchi par le miroir froid et filtré spectralement par un filtre passe haut (SEMROCK-RazorEdge LPRU 633). La luminescence des nanotubes est détectée par une photodiode à avalanche silicium de faible diamètre de détection ($50 \mu\text{m}$) qui tient lieu de trou de confocalité. Le scanner piézo-électrique permet de balayer l'échantillon pour faire l'image du nanotube point par point. Les deux configurations expérimentales : absorption directe modulée et microscopie confocale de luminescence sont présentées sur la Figure IV-18.

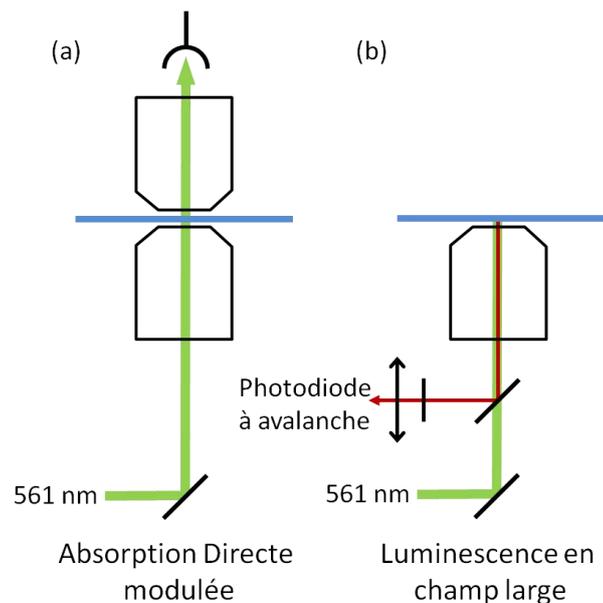


Figure IV-18 : Représentation schématique des configurations expérimentales utilisées : (a) Absorption directe modulée et (b) Microscopie de luminescence confocale

IV.4.2.e. Résultats expérimentaux et discussion

Nous faisons l'image du même nanotube en microscopie confocale de luminescence et en absorption de manière à déterminer la longueur de diffusion des excitons dans le nanotube. La Figure IV-19 présente les images et les profils d'absorption et de luminescence superposés pour un même nanotube long. Ces deux profils peuvent être reproduits numériquement.

La longueur apparente du nanotube sur l'image de luminescence est plus courte que sur l'image d'absorption, ceci est dû à la diffusion des excitons. En effet, lorsque les excitons diffusent vers les bouts du tube, ils se recombinaient non radiativement, et la luminescence est éteinte. L'effet de la diffusion des excitons dans les nanotubes est visible directement par comparaison des deux profils. Nous reproduisons ces profils numériquement pour différentes valeurs de la longueur de diffusion. Le meilleur accord entre les profils numériques et expérimentaux est obtenu pour une longueur de diffusion de 200 nm. Ce résultat est en excellent accord avec le résultat obtenu par Crochet et al. Il constitue une preuve de principe que la mesure de la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes est possible grâce à la combinaison de la microscopie de luminescence confocale et de la méthode d'absorption directe modulée.

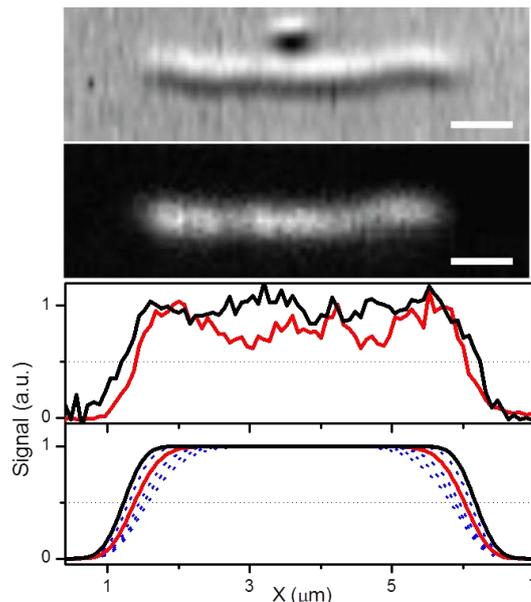


Figure IV-19 : Images d'absorption et de luminescence confocale d'un même nanotube. Les profils des signaux d'absorption (—) et de luminescence (— et ---) superposés peuvent être reproduits numériquement. Le meilleur accord entre la simulation et les données expérimentales est obtenu pour $l_D = 200 \text{ nm}$ (—).

Enfin, la comparaison systématique des profils d'absorption et de luminescence nous a permis d'observer que l'extinction de la luminescence visible au bout de l'image du nanotube en luminescence n'est pas toujours liée à l'extrémité du nanotube. Il peut aussi y avoir extinction de la luminescence avant celle-ci. Sur la Figure IV-20 un nanotube représentatif de ce phénomène est visible. Ici, nous pensons que l'extinction de la luminescence est liée à la présence de défauts sur une toute une section du nanotube.

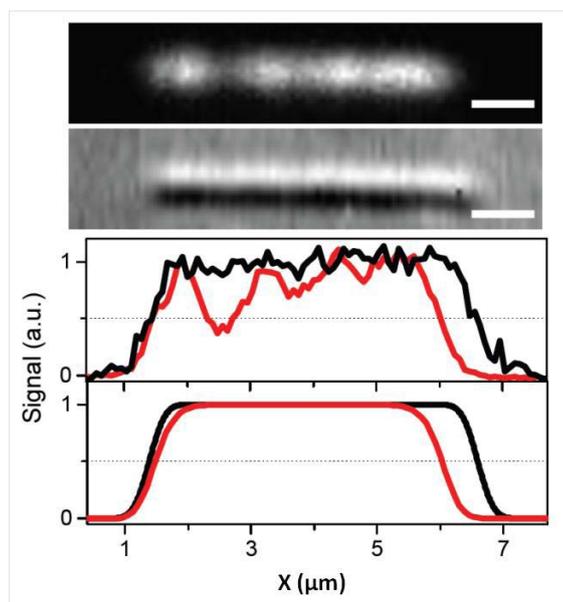


Figure IV-20 : Images et profils des signaux d'absorption (—) et de luminescence (—) d'un même nanotube (6,5) pour lequel la luminescence est éteinte avant l'extrémité du nanotube

IV.5. Bilan du chapitre 4

Au cours de ce chapitre nous avons combiné l'utilisation de la microscopie de luminescence, de l'imagerie photothermique hétérodyne et de la méthode d'absorption directe modulée pour étudier la photophysique des nanotubes de carbone individuels.

Nous avons tout d'abord imagé des nanotubes semiconducteurs individuels grâce à la méthode d'absorption directe modulée. Cette technique permet de détecter ces objets avec un très bon rapport signal à bruit pour des intensités d'excitation et des temps d'exposition raisonnables. De plus, elle est sensible à l'absorption et permet donc de détecter indifféremment les nanotubes métalliques et semi-conducteurs.

Notre dispositif de microscopie corrélative a permis de réaliser la première mesure directe de la section efficace d'absorption de nanotubes (6,5) individuels. Pour cette étude, un grand soin a été apporté à la sélection des nanotubes mesurés. La mesure a été réalisée uniquement sur des nanotubes (6,5) bien isolés sur le substrat. De plus, des expériences d'excitation de la photoluminescence réalisées à l'échelle du nanotube individuel ont permis de déterminer sans ambiguïté la forme spectrale de la seconde transition optique des nanotubes présents dans nos échantillons. La section efficace d'absorption des nanotubes (6,5) à la S_{22} est ainsi :

$$\sigma_c = (3,2 \pm 0,5) 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$$

pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe du nanotube. Cette valeur est supérieure aux estimations précédentes. La première mesure directe de la section efficace d'absorption de nanotubes (6,5) individuels a donc montré que les expériences précédentes avaient sous-estimé l'absorption des nanotubes.

Cette méthode de mesure en absorption peut être utilisée aussi bien sur des nanotubes métalliques que semiconducteurs. Il semble maintenant intéressant de reproduire la mesure de σ_{abs} pour d'autres chiralités et pour d'autres résonances. Ce travail n'a pas été accompli pendant cette thèse car il suppose d'utiliser d'autres longueurs d'onde d'excitation ainsi que de modifier entièrement les optiques utilisées sur notre dispositif.

Enfin, nous avons effectué une mesure de la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes (6,5) en micelles de DOC déposés sur une surface de verre. La longueur de diffusion estimée est $l_D \sim 200$ nm en excellent accord avec les estimations précédentes.

V. Chapitre 5

Nanotubes de carbone ultracourts

Ce chapitre est consacré au développement de nouvelles nano-sondes pour l'imagerie photothermique en milieu biologique : les nanotubes de carbone ultracourts. Les nanotubes de carbone monoparois présentent des résonances dans le proche infrarouge à des longueurs d'onde auxquelles les tissus diffusent peu. L'inconvénient majeur de ces objets pour des applications de suivi de molécules biologiques dans des environnements confinés réside dans leur encombrement stérique, en effet leur longueur typique est de l'ordre du μm . Nous proposons ici un protocole de préparation d'échantillons de nanotubes de carbone ultracourts dans la perspective d'utilisation en tant que nouvelles nano-sondes pour les échantillons biologiques. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec les groupes de Laurent Groc (IINS, Université Bordeaux 2) pour la partie biologie et de Philippe Poulin (CRPP, Université Bordeaux 1) pour la partie chimie.

Au cours de ce chapitre nous présenterons tout d'abord les raisons du développement de nouvelles nano-sondes pour l'imagerie photothermique hétérodyne en milieux biologiques (V.1). Nous détaillerons ensuite le protocole de préparation d'échantillons de nanotubes ultracourts ainsi que le processus d'ultracentrifugation en gradient de densité qui permet de trier les nanotubes selon leur longueur (V.2). Les échantillons préparés ont été caractérisés en microscopie à sonde locale et spectroscopie d'absorption, nous présenterons les résultats obtenus dans la section V.3. Nous verrons enfin que la détection photothermique de nanotubes ultracourts en microscopie permet aussi d'estimer leur longueur (V.4).

V.1. Intérêt des nanotubes de carbone ultracourts pour l'imagerie photothermique au sein d'échantillons biologiques

Au niveau d'une synapse, zone de communication entre deux neurones, le signal arrivant du neurone présynaptique sous la forme de potentiel d'action est converti en signal chimique par la libération dans la fente synaptique des neurotransmetteurs. Sur le neurone postsynaptique, on trouve des récepteurs de neurotransmetteurs spécifiques qui activent ou non la transmission du potentiel d'action dans le neurone postsynaptique. On pense aujourd'hui que les mécanismes moléculaires élémentaires de la mémoire sont liés à ce que l'on appelle la plasticité synaptique, et en particulier aux variations du nombre de ces récepteurs de neurotransmetteurs.

Des travaux de menés en étroite collaboration entre le groupe NANOPHOTONIQUE et les biologistes de l'IINS (Université Bordeaux 2) ont permis de montrer que la diffusion latérale membranaire de ces récepteurs joue un rôle essentiel. Ces études ont été permises grâce à des méthodes de détection de fluorophores organiques ou de nanocristaux semiconducteurs individuels [60, 61]. Les fluorophores organiques ont des dimensions qui leurs permettent d'accéder facilement à l'environnement très confiné (~30 nm) que constitue la fente synaptique. Néanmoins, ces marqueurs sont limités par le phénomène de photoblanchiment qui ne permet pas de les suivre pendant plus de quelques secondes. Les nanocristaux semiconducteurs sont plus résistants au photoblanchiment (quelques minutes) mais ils présentent un autre phénomène caractéristique, le clignotement. De plus, la taille de ces objets peut constituer un obstacle pour accéder à la fente synaptique (Figure V-1) [24].

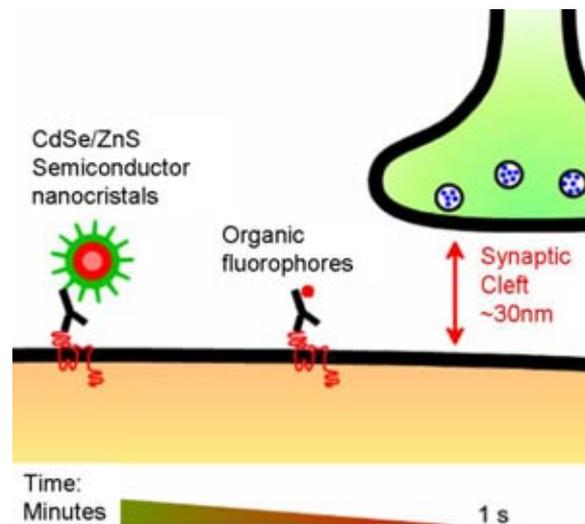


Figure V-1 : Différentes techniques d'étude en molécule unique utilisées pour la neurobiologie et ordres de grandeurs associés.

Le développement d'un dispositif photothermique de suivi de nanoparticules d'or individuelles a eu lieu dans ce contexte. Il a permis de réaliser le suivi à long terme de protéines membranaires sur des neurones vivants (en cultures) marqués avec des nanoparticules d'or de 5 nm [62]. Il existe cependant deux principales limitations à cette approche. La première réside dans le fait que la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'or se situe autour de 530 nm dans une plage de longueurs d'onde où les tissus diffusent la lumière de manière efficace. Cela limite l'utilisation de cette technique pour des échantillons biologiques épais tels que les tranches de cerveau qui pourrait permettre une meilleure compréhension de la dynamique des récepteurs dans des réseaux

de neurones intacts. De plus, les mitochondries⁹ produisent un signal photothermique intrinsèque (sans marquage) qui rend l'imagerie de nanoparticules individuelles difficile dans certaines parties de la cellule (Figure V-2) [63].

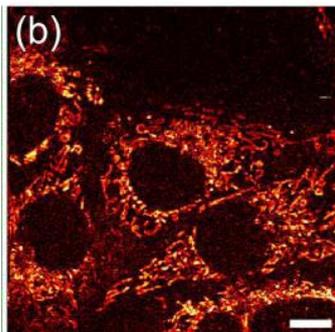


Figure V-2 : Image photothermique de cellules non marquées. Autour du noyau, certaines structures présentent un signal fort, il s'agit des mitochondries. Cette figure est extraite de la référence [63].

Dans ce contexte, le développement de petites nano-sondes présentant des résonances décalées vers le rouge semble crucial pour le développement de nouvelles applications de la méthode photothermique en bio-imagerie. Les nanotubes de carbone ultracourts apparaissent comme une voie prometteuse pour ces applications.

V.2. Préparation d'échantillons de nanotubes ultracourts

Les procédés actuels de synthèse des nanotubes de carbone monoparois ne permettent pas de contrôler précisément la longueur des nanotubes synthétisés. La préparation de nanotubes de carbone ultracourts doit donc être réalisée après la synthèse sur des échantillons de nanotubes existants et longs. Il existe différentes stratégies permettant de couper les nanotubes. Les méthodes chimiques reposant sur des processus d'oxydation permettent de réaliser des échantillons de nanotubes de longueur inférieure à 60 nm [107]. La piste du traitement chimique est actuellement explorée par nos collaborateurs du CRPP (Université Bordeaux 1) : Romain Faes, Christelle Jaillet et Philippe Poulin.

La démarche que nous avons suivi au cours de cette thèse est adaptée des travaux du groupe de H. Dai publiés en 2008 [108]. Elle est basée sur une sonication forte puis sur un tri des nanotubes selon leurs longueurs par ultracentrifugation en gradient de densité. Ce protocole s'est révélé être difficilement reproductible. Nous avons donc dû mettre au point une méthode alternative plus facile de mise en œuvre.

V.2.1. Protocole de préparation

Le protocole que nous proposons consiste dans un premier temps à suspendre 30 mg de nanotubes HiPco (batches 164.4 ou 187.4) et 30 mg de DOC dans un volume de 10 mL d'eau. Une sonde à ultrasons fonctionnant à une puissance d'environ 20W en régime

⁹ Les mitochondries sont des organelles intracellulaires d'une taille de 1 à 10 μm de long et de 0,5 à 1 μm de diamètre. Elles jouent un rôle fondamental dans le fonctionnement cellulaire puisque c'est dans les mitochondries que se déroulent la respiration cellulaire et la fabrication de l'énergie, l'ATP. Cette énergie est indispensable aux réactions métaboliques.

pulsé (pulses de 500 ms et pauses de 200 ms) est plongée dans la solution pendant 5 h. La solution est placée dans un bain d'eau glacée de manière à éviter toute dégradation des nanotubes liée à la chaleur.

La suspension de nanotubes est ensuite centrifugée à 3500 tours/min dans une centrifugeuse de paillasse de manière à éliminer les plus gros fagots de nanotubes et le matériel non suspendu. Nous prélevons le surnageant ($\approx 9 \text{ mL}$). À l'issue de cette étape, la longueur moyenne des nanotubes en solution est assez grande. En effet, en comparant le spectre d'absorption d'ensemble de la solution avec le spectre d'ensemble avant la DGU on n'observe pas de décalage spécifique des pics (Figure V-1). Nous verrons plus tard que les nanotubes courts présentent un décalage vers le bleu de leurs résonances (section V.3.2.b).

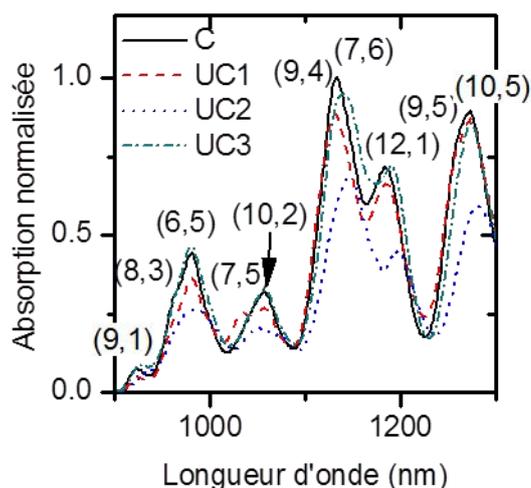


Figure V-3 : Spectres d'absorption d'ensemble de la solution de nanotube après les différentes étapes : première centrifugation (C —), première ultracentrifugation (UC1, ---), deuxième ultracentrifugation (UC2, ----) et troisième ultracentrifugation (UC3, -.-.-). Les nanotubes utilisés proviennent du batch 164.4.

Le surnageant est ensuite ultracentrifugé pendant 2h à environ 180000g. Les tubes utilisés pour réaliser l'ultracentrifugation ont une capacité de 25 mL, nous complétons donc la solution avec une solution aqueuse de DOC à 0,3% en masse. Nous prélevons le surnageant à l'issue de cette étape. Cette opération est répétée trois fois. Elle permet de réaliser un premier tri des longueurs de nanotubes présents dans la solution. Les plus longs tombent au fond du tube et ne sont pas conservés pour la suite. Néanmoins, cette opération ne permet pas de réduire suffisamment la longueur moyenne des nanotubes présents dans l'échantillon. En effet, on n'observe toujours pas de décalage des bandes d'absorption sur les spectres présentés Figure V-3. Nous pensons néanmoins que la sonication a bien coupé les nanotubes mais que ce procédé ne permet pas de les couper tous de la même manière. Après ces étapes, la solution doit donc être très polydispense en longueurs. Pour obtenir des échantillons de nanotubes courts assez monodisperses, nous avons mis au point un procédé de tri des nanotubes selon leurs longueurs grâce à une ultracentrifugation en gradient de densité.

V.2.2. Ultracentrifugation en gradient de densité

V.2.2.a. Principe

Les travaux menés par le groupe de Hersam à partir de 2005 [109, 110] ont permis de réaliser une sélection des nanotubes selon leur chiralité grâce à la technique d'ultracentrifugation en gradient de densité (*Density Gradient Ultracentrifugation, DGU*). Ce processus tire profit de la différence de densité des nanotubes selon leur diamètre. Si la densité d'un nanotube de chiralité donnée est plus grande que celle du milieu, cette chiralité sédimente. Plus la différence de densité est grande, plus elle sédimentera vite. Inversement, s'il n'y a aucune différence de densité, il n'y a aucune sédimentation et ce quelle que soit l'accélération. Ainsi, si le nanotube est plus dense que le milieu, il descend dans le tube jusqu'à atteindre un niveau de densité égale à la sienne où il trouve un équilibre. Le tri des nanotubes selon leur chiralité nécessite de longs temps de centrifugation (plus de 12h) pour permettre aux nanotubes de trouver leur équilibre avec le milieu. Ce processus est maintenant très bien maîtrisé, il permet d'obtenir des fractions très enrichies en une chiralité à partir d'échantillons de départ très polydisperses en une seule DGU [99].

Pour séparer les nanotubes selon leur longueur, on peut se placer dans une situation pour laquelle tous les nanotubes ont une densité supérieure à celle du milieu (ils peuvent donc tous sédimenter) et tirer parti de leur vitesse de transition. C'est-à-dire se placer dans le régime transitoire des expériences décrites précédemment, lorsque les nanotubes n'ont pas encore trouvé leur position d'équilibre.

Plus précisément, le flux N_i d'une espèce de nanotubes i de densité $\rho_{SWNT,i}$ à travers le milieu de densité ρ_m pendant la centrifugation est donné par l'expression suivante [111] :

$$N_i(\ell) \approx c_i \frac{(\rho_m - \rho_{SWNT,i})Gr^2}{6\eta} \times \frac{2\gamma^4 + 0,614\gamma^3 + 0,544\gamma^2 - 0,136\gamma}{\gamma^3 + 0,614\gamma^2 + 0,638\gamma - 0,135} \quad [\text{V-1}]$$

où $\gamma = \ln(\ell/r)$ avec ℓ la longueur du nanotube et r son diamètre, c_i est la concentration en nanotubes de chiralité i de la solution, η est la viscosité du milieu et G est l'accélération centripète. La conséquence de cette équation est que les nanotubes longs voyagent plus rapidement à travers le milieu de densité ρ_m (Figure V-4). De plus, en choisissant la densité du milieu traversé de sorte que $\Delta\rho = \rho_m - \langle\rho_{SWNT}\rangle \gg \Delta\rho_{SWNT} = \langle\rho_{SWNT}\rangle - \rho_{SWNT,i}$, les nanotubes peuvent être séparés selon leur longueur avec une séparation minimale selon leur chiralité.

Un tel dispositif a été mis au point et utilisé par Fagan et al. pour séparer des nanotubes selon leur longueur en 2008 [111]. Il a aussi été utilisé par le groupe de H. Dai pour préparer des échantillons de nanotubes ultracourts. Notre protocole expérimental utilise des conditions similaires à celles décrites dans la référence [108].

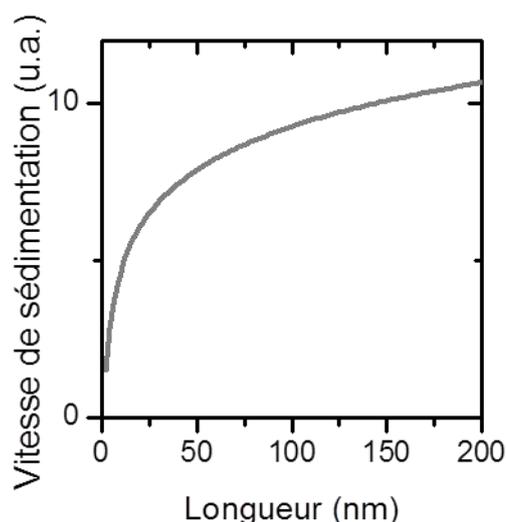


Figure V-4 : Flux des nanotubes (6,5) à travers le milieu de densité ρ_m en fonction de leur longueur (équation [V-1]). Les nanotubes les plus courts traversent ce milieu beaucoup plus rapidement que les nanotubes longs.

V.2.2.b. Mise en œuvre expérimentale

De manière à isoler les nanotubes les plus courts nous réalisons une ultracentrifugation en gradient de densité grâce à un gradient constitué de 3 couches d'iodixanol de concentrations respectives : 5% , 7,5% et 10%. Le milieu de densité de choix pour les expériences de gradient de densité est l'iodixanol, il est commercialisé par Sigma Aldrich sous le nom Optiprep® (iodixanol à 60% en masse de densité $1,32 \text{ g.cm}^{-3}$). Pour réaliser les trois étages du gradient de densité, l'optiprep est dilué dans une solution aqueuse de DOC à 0,1%. Nous préparons le gradient de densité directement dans le tube de centrifugation en ajoutant les couches successivement de la plus dense à la moins dense.

Plus précisément, 3 mL de solution d'iodixanol à 60% sont placés au fond du tube, cela permet de s'assurer qu'à l'issue de la centrifugation, les nanotubes restent au dessus du fond du tube de centrifugation, cela facilite leur extraction. Ensuite nous ajoutons 4 mL de la solution d'iodixanol à 10 % avec une pipette en la faisant couler le long de la paroi du tube, puis, de la même manière, nous ajoutons les solutions d'iodixanol à 7,5 % et 5 %. Enfin, nous ajoutons 5 mL de la solution de nanotubes prélevée après la troisième ultracentrifugation. Avant la centrifugation, les différentes strates du gradient de densité sont organisées comme présenté sur la Figure V-5 (a).

Le tube de centrifugation est alors placé dans la centrifugeuse puis centrifugé pendant 3 heures à environ 180000g. À l'issue de la centrifugation, les nanotubes sont descendus dans le tube d'une distance différente selon leur longueur. La photographie Figure V-5 (b) présente le tube de centrifugation. Nous extrayons différentes couches (de la plus haute à la plus basse) de 1 mL grâce à une seringue munie d'une longue aiguille coudée. Les différentes fractions sont placées dans des tubes eppendorf pour être analysées (Figure V-5 (c)).

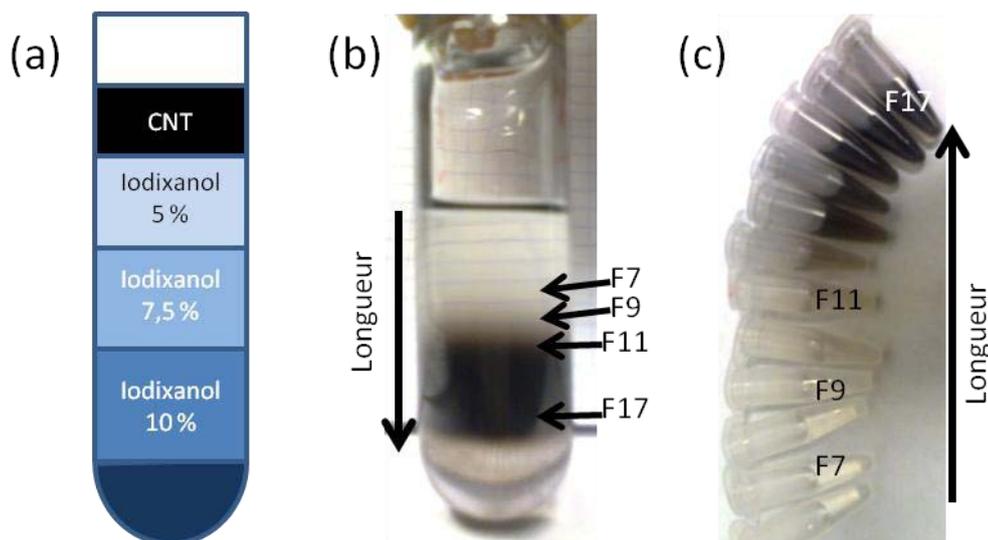


Figure V-5 : (a) Schéma du tube d'ultracentrifugation avant la DGU. (b) Photographie du tube d'ultracentrifugation après la DGU, les hauteurs auxquelles nous prélevons les différentes fractions sont indiquées. (c) Les différentes fractions prélevées sont placées dans des tubes eppendorf pour être analysées.

V.3. Caractérisation des échantillons

La caractérisation des échantillons de nanotubes préparés selon notre protocole s'est révélée être un défi majeur. En effet, sur des nano-objets aussi petits, il s'est avéré très difficile d'utiliser la diffusion dynamique de la lumière qui aurait été la technique de choix pour la mesure de tailles de particules en solution. De plus, ces nanotubes de carbone se sont également révélés être très difficilement détectables en microscopie électronique à balayage du fait de leur faible contraste sur les grilles standard et de leur petite longueur. Nous avons donc utilisé la combinaison de la microscopie à force atomique et la spectroscopie optique pour caractériser nos échantillons.

Nous avons répété le protocole optimisé présenté ci-dessus trois fois. Les analyses ont donné des résultats équivalents à chaque fois. Nous présenterons dans ce chapitre les résultats représentatifs acquis sur un échantillon préparé à partir de nanotubes du batch 187.4.

V.3.1. Microscopie à force atomique

Dans un premier temps, la caractérisation des longueurs de nanotubes présents dans les différentes fractions prélevées après la DGU a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM) avec l'aide de Fabien Moroté (LOMA, Université Bordeaux 1).

V.3.1.a. Préparation des échantillons

En microscopie à force atomique, la qualité des images dépend principalement de la qualité du substrat sur lequel les nano-objets d'intérêt sont déposés, en effet, aux échelles des nanotubes étudiés (~ 1 nm), toute rugosité présente à la surface de l'échantillon peut masquer le signal recherché. Nous avons déposé les nanotubes sur des surfaces monoatomiques de mica de manière à ce que la rugosité de la surface soit la plus faible possible.

Pour préparer une surface de mica monoatomique, une plaque de mica d'environ 1 cm de côté est clivée avec du scotch. L'opération est répétée jusqu'à ce que la couche de mica restant collée sur le scotch soit plane (pas de stries), cela signifie alors que la surface en regard de cette couche est elle-aussi plane. Une goutte de solution de nanotubes est déposée sur la lamelle de mica en rotation à environ 1000 tours/minute. La vitesse de rotation de la lamelle est ensuite augmentée jusqu'à atteindre 5000 tours/min et nous versons alors environ 5 mL d'éthanol sur la lamelle en rotation de manière à éliminer le surfactant (DOC) enrobant les nanotubes et présent à la surface de la lamelle. La lamelle tourne pendant 5 minutes jusqu'à ce qu'elle soit sèche. Les échantillons sont alors prêts à être observés au microscope AFM.

V.3.1.b. Correction de la taille de la pointe

À partir des images AFM acquises sur un échantillon issu d'une fraction donnée, nous souhaitons réaliser l'histogramme des longueurs des nanotubes.

Pour l'acquisition de nos images AFM, nous utilisons une pointe de dimension de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Pour des nanotubes de longueur inférieure à 100 nm, la dimension de la pointe influence la longueur apparente des objets sur l'image AFM de manière non négligeable. La déconvolution des dimensions des nano-objets par la taille de la pointe AFM est dépendante des conditions d'acquisitions des images (mode tapping ou contact, hauteur de la pointe lors de l'acquisition des images ...) Dans la littérature, différentes solutions sont proposées [108, 112, 113] mais aucun consensus ne ressort clairement. Nous proposons ici de se placer dans le cadre d'un modèle simple pour lequel la correction de la longueur des nanotubes peut être décrite par un modèle géométrique. Nous considérons que l'apex de la pointe est sphérique et qu'il est en contact avec le nanotube [113].

Tout d'abord, nous évaluons la largeur caractéristique de la pointe à partir des largeurs apparentes des nanotubes sur les images. La Figure V-6 (b) présente le profil du signal de microscopie à force atomique d'un nanotube. Sur cette image nous pouvons mesurer la largeur apparente du nanotube w ainsi que sa hauteur h , elle correspond au diamètre du nanotube. En AFM, le profil d'une image dépend de la géométrie et de la taille de la pointe mais aussi de la géométrie du nano-objet considéré. Le nanotube a un profil circulaire dans sa petite dimension. La géométrie du problème est décrite sur la Figure V-6 (a). La largeur de la pointe est donnée par la formule suivante [113]:

$$r_{\text{pointe}} = \frac{w^2}{16 r_{NT}} \quad [\text{V-2}]$$

où $r_{NT} = h/2$ est le rayon du nanotube. Sur la Figure V-6 (b) nous mesurons $w \approx 25 \text{ nm}$ et $h \approx 1 \text{ nm}$. Le rayon de la pointe est donc de $\sim 39 \text{ nm}$. Cette dimension est bien supérieure à la dimension nominale de la pointe utilisée lors de nos expériences, de l'ordre de 10 nm. Cela est certainement dû au fait qu'en cours d'acquisition des images des impuretés sont emportées par la pointe ce qui augmente son rayon effectif.

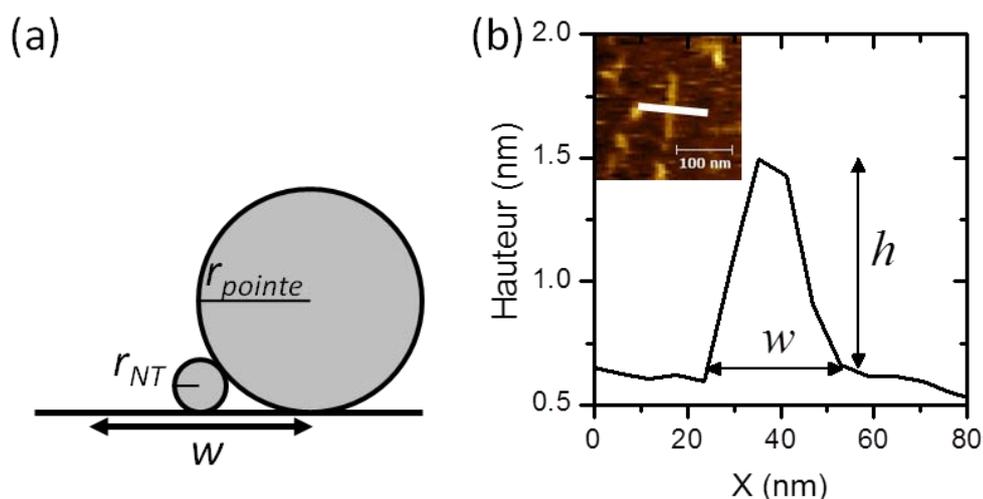


Figure V-6 : (a) Modèle géométrique simple pour la détermination du rayon de la pointe. (b) Profil d'un nanotube de carbone dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube. La valeur de la largeur de la pointe est déterminée à partir de la hauteur du nanotube ($h = 2r_{\text{NT}}$) et de sa largeur apparente (w).

Pour la correction des longueurs de nanotubes mesurées sur les images AFM, il faut se placer dans une géométrie différente pour laquelle la pointe circulaire « voit » une marche de hauteur $h = 2r_{\text{NT}}$ lorsqu'elle arrive sur le nanotube (voir Figure V-7). Dans ce cas, la longueur du nanotube L_{NT} est donnée par [113] :

$$L_{\text{NT}} = L_{\text{mesurée}} - 4\sqrt{r_{\text{NT}} \times r_{\text{pointe}}} \quad [\text{V-3}]$$

où $L_{\text{mesurée}}$ est la longueur du nanotube apparente sur les images AFM. La correction des longueurs mesurées par la taille de la pointe AFM se fait donc en soustrayant la valeur $4\sqrt{r_{\text{NT}} \times r_{\text{pointe}}} \approx 18 \text{ nm}$.

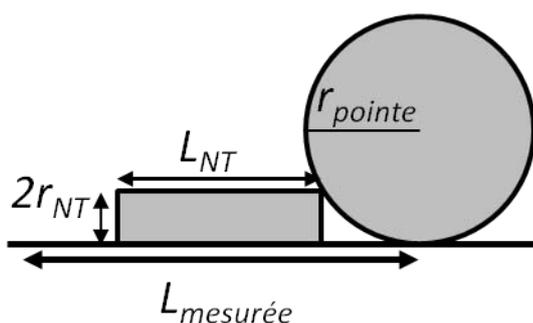


Figure V-7 : Modèle géométrique simple pour la correction de la longueur du nanotube mesurée en AFM.

V.3.1.c. Résultats

Les échantillons préparés à partir des différentes fractions sont imagés au microscope AFM. Pour les fractions situées au dessus de la fraction 7 dans le tube d'ultracentrifugation, nous n'observons pas de signaux pouvant être attribués aux nanotubes de carbone. Les images AFM de différentes fractions sont présentées sur la

Figure V-8, elles ont été acquises en mode « tapping¹⁰ ». Elles montrent que les nanotubes les plus courts sont présents dans la fraction 7 (notée fraction F7 sur la Figure V-8) qui a été prélevée vers le haut du tube d'ultracentrifugation. La fraction 17 a été prélevée en bas du tube d'ultracentrifugation, elle présente des nanotubes assez longs.

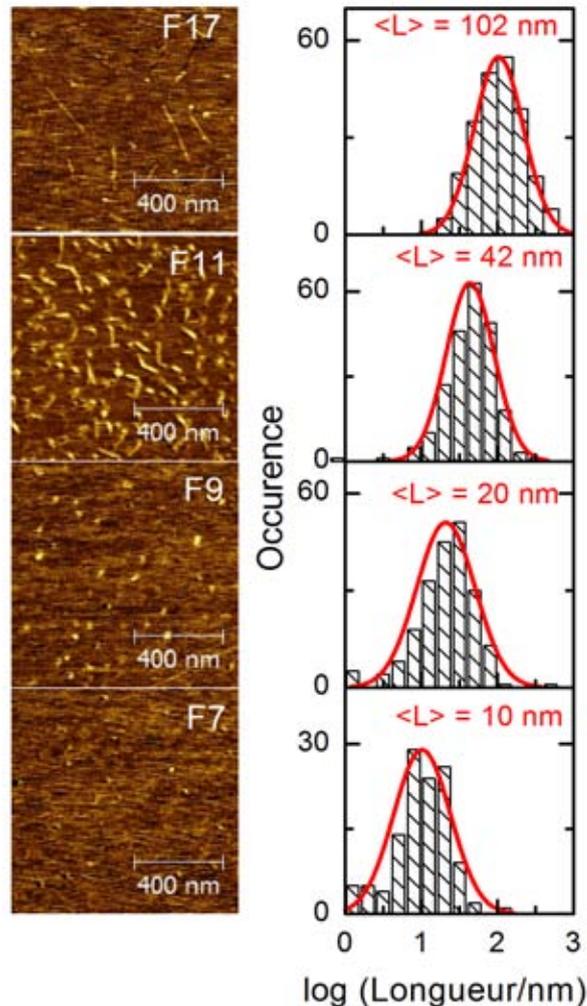


Figure V-8 : Images AFM de différentes fractions de nanotubes après l'étape de DGU (F7 signifie fraction 7). Les histogrammes de longueur correspondants mesurés à partir d'un grand nombre de nanotubes sont présentés à côté de l'image AFM correspondante.

Nous mesurons les longueurs apparentes des nanotubes puis corrigeons les valeurs obtenues selon le principe décrit au paragraphe précédent. La mesure est réalisée « à la main », nous mesurons les nanotubes un par un. Nous sommes conscients que, ce faisant, des biais systématiques peuvent apparaître (c'est le cas plus généralement pour les mesures AFM). La Figure V-8 présente les images AFM et les histogrammes des longueurs des nanotubes correspondants dans différentes fractions. Pour la fraction 7, les nanotubes ont une longueur moyenne estimée de 10 nm. La longueur moyenne des fractions prélevées plus bas dans le tube d'ultracentrifugation augmente graduellement de

¹⁰ Le mode « tapping » (ou mode de contact intermittent) consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

20 nm, 42 nm à 102 nm. La dispersion relative des longueurs mesurées est de l'ordre de 70 % (voir Tableau V-1).

Fraction 17	$L = 102 \pm 76$ nm
Fraction 11	$L = 42 \pm 34$ nm
Fraction 9	$L = 20 \pm 16$ nm
Fraction 7	$L = 10 \pm 8$ nm

Tableau V-1 : Longueurs moyennes et écarts types des longueurs de nanotubes présents dans les différentes fractions prélevées à l'issue de la DGU évalués en AFM.

Comme cela a été présenté précédemment, le modèle retenu pour corriger la longueur des nanotubes est très simple même s'il est plus raffiné que les corrections utilisées dans la littérature [108, 114]. En particulier, il ne tient pas compte du fait que les images sont acquises en mode tapping (c'est-à-dire avec un contact faible). Nous estimons ainsi que pour des nanotubes de longueur inférieure à 20 nm, les longueurs de nanotubes que nous avons mesurées en AFM sont à prendre avec précautions.

V.3.2. Spectroscopie d'absorption d'ensemble de nanotubes ultracourts

Les nanotubes de carbone monoparois présentent des résonances très marquées dans le visible et le proche infrarouge. Comme nous le verrons au paragraphe V.3.2.b, l'étude des spectres d'absorption d'ensemble des différentes fractions donne une estimation de la longueur moyenne des nanotubes. Les spectres présentés ici ont été acquis avec le spectromètre Cary 5G UV-Vis-NIR (Varian) dans une cellule de quartz de 1 cm.

V.3.2.a. Spectres d'absorption

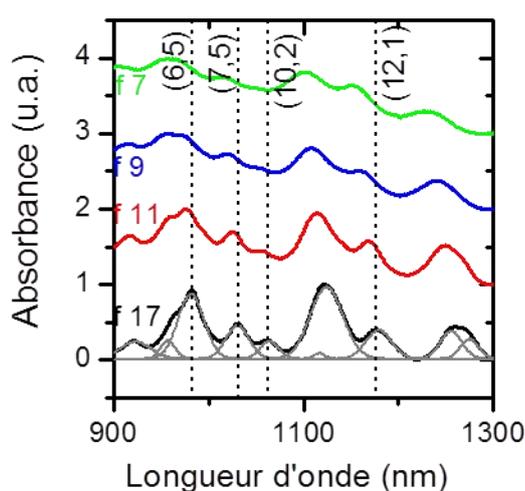


Figure V-9 : Spectres d'absorption de différentes fractions de nanotubes après normalisation. Les lignes verticales indiquent les raies correspondant à certaines chiralités dans la fraction correspondant aux nanotubes les plus longs. Le spectre de la fraction 17 est ajusté par 10 pics gaussiens qui sont tracés en gris sur le spectre.

Les spectres d'absorption normalisés de différentes fractions sont présentés sur la Figure V-9. Les pics observés correspondent aux résonances S_{11} des différentes chiralités présentes dans l'échantillon. On remarque que les raies du spectre d'absorption sont décalées vers le bleu lorsque la longueur des nanotubes est réduite. Ce décalage spectral est continu et monotone : les fractions les plus courtes présentent un décalage spectral plus important.

V.3.2.b. Réponse optique des nanotubes ultracourts

Les transitions optiques permises pour les nanotubes de carbone ont été décrites au chapitre 1 de ce manuscrit (p.20). Les énergies de transitions tiennent compte du confinement des excitons dans la direction orthogonale à l'axe du nanotube. Lorsque la longueur des nanotubes est réduite, le confinement dans la direction de l'axe des nanotubes joue aussi un rôle. C'est ce confinement qui est responsable du décalage des raies du spectre d'absorption vers le bleu pour les nanotubes les plus courts.

Nous prenons ici le modèle le plus simple pour décrire le confinement dans la direction de la longueur du nanotube. On modélise le nanotube court comme un puits de potentiel carré qui confine les excitons dans sa grande dimension. Il se produit une séparation des énergies de transition du nanotube de carbone suivant la formule bien connue :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} \quad [V-4]$$

où m^* est la masse réduite de l'exciton dans le nanotube et L est la longueur du nanotube. Les énergies de transition augmentent donc à mesure que la longueur du nanotube diminue. Cela correspond bien à un décalage des raies du spectre d'absorption vers le bleu.

V.3.2.c. Résultats

La Figure V-10 présente l'évolution du décalage spectral des raies du spectre d'absorption à la première transition optique ΔE_{11} pour les nanotubes (6,5), (7,5), (10,2) et (12,1) identifiés sur la Figure V-9 en fonction de la longueur moyenne des nanotubes dans l'échantillon mesurée par AFM. La courbe présentant l'évolution de la séparation des énergies de transition en fonction de la longueur du nanotube est tracée en rouge. Pour ce calcul, nous prenons la masse réduite de l'exciton $m^* = 0,05 m_0$ avec m_0 la masse de l'électron [3]. Nous remarquons que le décalage spectral théorique reproduit la assez bien les valeurs expérimentales pour des longueurs de nanotubes mesurées en AFM supérieures à 20 nm. Ici, nous ne tenons pas compte de la dispersion des échantillons en longueurs de nanotubes. Cette dispersion induit un élargissement des bandes d'absorption. De plus, nous remarquons que les ΔE_{11} expérimentaux pour les nanotubes les plus courts sont décalés vers les petites longueurs par rapport à la courbe théorique. Cela nous fait penser que nous avons peut être sous-estimé la longueur des nanotubes sur les images AFM.

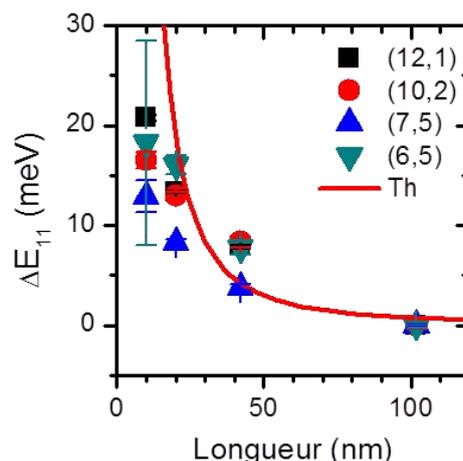


Figure V-10 : Évolution de la position des pics d'absorption des nanotubes (6,5) (■), (12,1)(●), (10,2)(▲) et (7,5)(▼) en fonction de la longueur moyenne des nanotubes dans les échantillons (mesures AFM). Les positions des pics sont obtenues en ajustant le spectre d'absorption par des pics gaussiens comme présenté Figure V-9. Le décalage spectral théorique est calculé pour une masse réduite de l'exciton $m^* = 0,05 m_0$.

En conclusion, le protocole mis au point au cours de cette thèse permet de préparer des échantillons de nanotubes courts de longueur inférieure à 20 nm. Nous avons confirmé ces longueurs par des mesures AFM, néanmoins, pour les nanotubes les plus courts ($L < 20$ nm), cette mesure n'est pas très fiable à cause des effets de pointe. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparables avec les résultats obtenus par Sun et al. [108] mais notre protocole de préparation est beaucoup plus simple à mettre en œuvre. Dans notre tube d'ultracentrifugation, cependant, nous pouvons prélever des fractions situées au dessus de la fraction 7, ces fractions sont très difficiles à observer en AFM et spectroscopie d'absorption car elles sont très peu concentrées. Néanmoins, on peut penser que des nanotubes de longueur inférieure s'y trouvent. Une analyse par méthode de microscopie optique de nanotubes individuels devrait pouvoir y accéder

V.4. Détection de nanotubes de carbone ultracourts par imagerie photothermique hétérodyne

Au chapitre 4 de cette thèse, nous avons présenté une mesure directe de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone individuels. Nous avons obtenu une valeur de $(3,0 \pm 0,5)10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à leur seconde transition optique pour un nanotube (6,5). Ainsi, pour un nanotube de longueur 10 nm excité à sa seconde transition optique, la section efficace d'absorption est d'environ 3 nm^2 .

Nous avons vu précédemment que la méthode de détection photothermique hétérodyne permet de détecter des nanotubes de carbone et plus généralement des nano-objets individuels de section efficace d'absorption supérieure à 1 nm^2 avec un excellent rapport signal à bruit. Nous proposons ici de détecter et d'analyser la longueur de nanotubes de carbone ultracourts avec cette technique. Nous allons pouvoir comparer les résultats obtenus par la méthode PHI aux résultats d'AFM décrits précédemment. Nous espérons aussi pouvoir analyser les nanotubes de longueur inférieure à 20 nm avec plus

de précision. Cela devrait également valider la possibilité d'utiliser ces petits nanotubes pour des applications de bio-imagerie par la méthode PHI.

V.4.1. Dispositif expérimental

Pour la détection photothermique de nanotubes de carbone ultracourts nous utilisons le même dispositif en réflexion que celui présenté précédemment pour les expériences de mesure de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone (6,5) individuels (p.96). Le faisceau de chauffage a une longueur d'onde de 561 nm. Il permet donc d'exciter les nanotubes (6,5) proche de leur seconde transition optique.

V.4.2. Vers la mesure de la longueur des nanotubes par imagerie photothermique hétérodyne

Des images photothermiques de différentes fractions de nanotubes ont été acquises avec notre dispositif et quelques images représentatives sont présentées Figure V-11. En premier lieu, nous notons que, sauf à quelques rares exceptions, pour les nanotubes les plus longs (présents dans la fraction 17) nous ne pouvons pas résoudre la longueur des nanotubes. Cela est cohérent avec le fait que leur longueur (mesurée par AFM) est inférieure à la résolution optique de notre dispositif (environ 200 nm). Les images présentées Figure V-11 sont acquises dans des conditions expérimentales identiques. L'intensité du faisceau de chauffage est de 5 MW/cm², celle du faisceau sonde est de 16 MW/cm² et le temps d'intégration est de 5 ms/pixel. La diminution du signal photothermique des nanotubes individuels est directement liée à la diminution de la longueur des nanotubes, en effet, la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone à résonance est *a priori* proportionnelle à leur longueur [115].

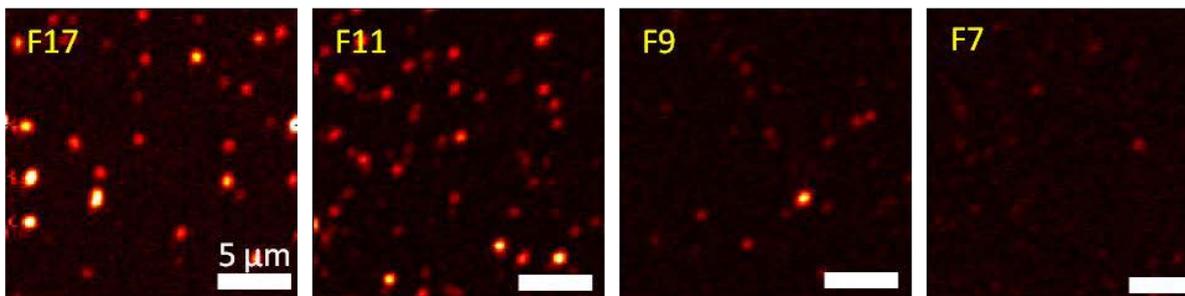


Figure V-11 : Images photothermiques de nanotubes de carbone issus de différentes fractions prélevées après l'étape d'ultracentrifugation. Toutes les images sont acquises dans les mêmes conditions expérimentales. L'échelle des signaux est la même pour les quatre images.

De manière à quantifier les signaux photothermiques des nanotubes présents dans chaque fraction, nous traçons l'histogramme des signaux mesurés (Figure V-12 (a)). Nous voyons d'ores et déjà que le signal moyen diminue à mesure que la longueur moyenne des nanotubes diminue mais aussi que la largeur de la distribution augmente pour les fractions de nanotubes les plus longs. Nous présentons également les histogrammes cumulés et les valeurs médianes du signal pour chaque fraction (Figure V-12 (b)).

Comme nous l'avons observé au paragraphe V.3.2, les résonances des nanotubes ultracourts sont décalées vers le bleu. Ainsi, pour les différentes fractions, la section efficace d'absorption des nanotubes est modifiée lorsque leur longueur diminue. Cet effet

doit être pris en compte dans notre analyse. Pour corriger la modification de la section efficace d'absorption, par simplicité, nous allons nous restreindre aux nanotubes (6,5) qui sont présents en majorité dans nos échantillons (batch 187.4, Figure IV-4 p.93) et excités proches de leur seconde transition optique avec notre dispositif. Nous déterminons tout d'abord la longueur d'onde de résonance des nanotubes (6,5) dans les différentes fractions à partir des spectres d'absorption d'ensemble (Figure V-9). Nous évaluons ensuite les facteurs de correction à apporter à la section efficace d'absorption en utilisant la forme de la seconde transition optique mesurée par PLE sur les nanotubes individuels présentée au paragraphe IV.3.2.b (p.101). Ces facteurs de correction sont appliqués aux signaux photothermiques afin d'obtenir une valeur équivalente à celle d'une excitation résonnante sur la S_{22} pour chaque fraction de nanotubes. Nous avons appliqué cette correction aux fractions 9 et supérieures pour lesquelles la détermination de la longueur en AFM est la plus fiable. L'évolution du signal photothermique médian corrigé est proche d'un comportement linéaire en fonction de la longueur des nanotubes comme attendu pour des nanotubes de plus en plus courts (Figure V-13, points rouges).

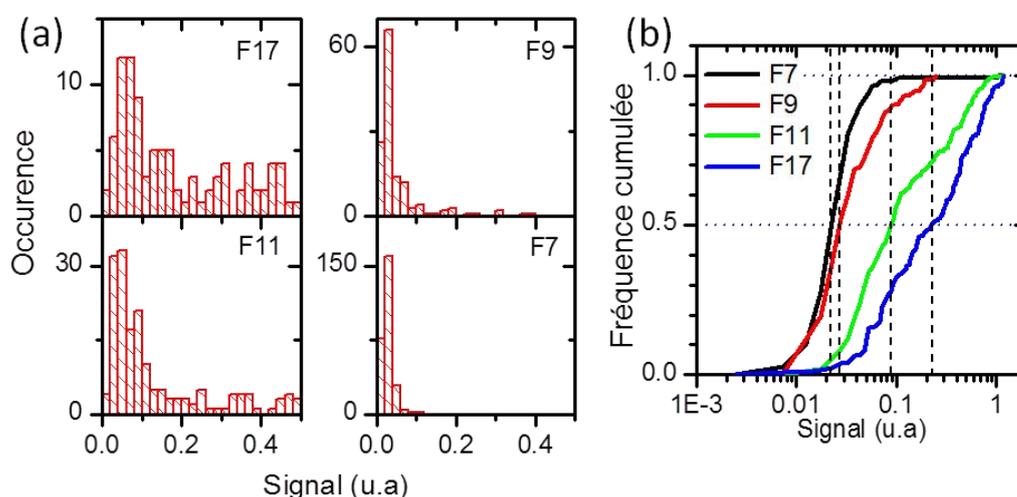


Figure V-12 : (a) Histogrammes des signaux photothermiques des différentes fractions de nanotubes. (b) Histogrammes cumulés correspondants.

En prenant en compte la fraction F7 (point vert sur la Figure V-13), nous remarquons cependant que la linéarité des signaux PHI avec la longueur des nanotubes n'est pas parfaite. En examinant les histogrammes plus précisément, il semble que les fractions les plus courtes soient les plus monodisperses en signal photothermique. Nous n'observons pas ce comportement en AFM. Nous pensons qu'il s'agit d'un effet de chiralité et que les nanotubes de plus petit diamètre (tels que les (6,5)) ont été coupés plus efficacement lors de la sonication. Les fractions contenant les nanotubes les plus courts seraient donc plus monodisperses en chiralité.

L'élargissement de la distribution des signaux pour les fractions les plus longues est ainsi sans doute lié au fait que ces fractions contiennent en proportion plus de nanotubes excités hors résonance délivrant un signal photothermique faible et mal pris en compte par notre correction (Figure V-12 (a)). Il semblerait donc que les nanotubes (6,5) excités à résonance soient responsables de la partie de la distribution ayant le plus fort signal. Il

s'avère difficile d'appliquer une correction efficace à un échantillon contenant de nombreuses chiralités.

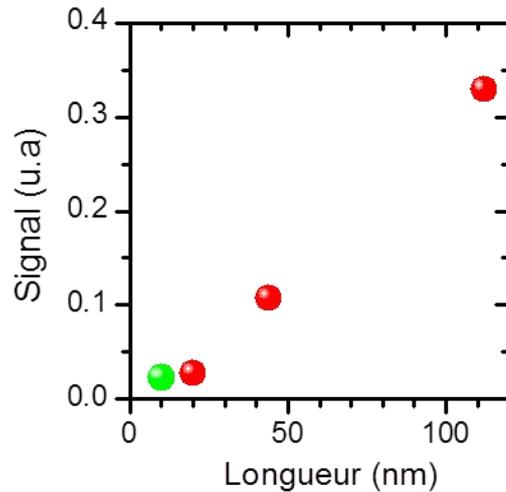


Figure V-13 : Evolution du signal photothermique médian des différentes fractions de nanotubes en fonction de leur longueur moyenne. Les points rouges indiquent les signaux photothermiques pour les fractions de nanotubes de longueur moyenne supérieure à 20 nm. Le point vert correspond à la fraction F7 pour laquelle la longueur des nanotubes est inférieure à 20 nm.

Dans ce contexte, l'utilisation d'échantillons de nanotubes très riches en (6,5) tels que les CoMoCat devrait permettre d'obtenir une meilleure évaluation des signaux photothermiques en fonction de la longueur des nanotubes et de les comparer aux longueurs mesurées en AFM. Notre approche montre néanmoins que la microscopie photothermique est adaptée à la détection des nanotubes les plus courts, pour lesquels l'imagerie AFM pose le plus de problèmes liés à la correction des images par la convolution de la pointe.

V.4.3. Fractions de nanotubes non accessibles en AFM

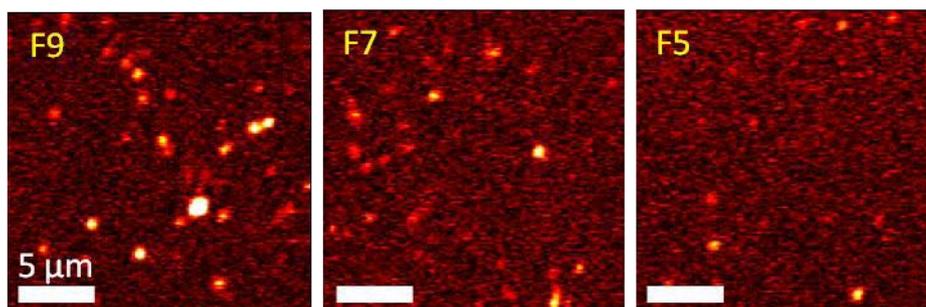


Figure V-14 : Images photothermiques de nanotubes de carbone issus des fractions 9, 7 et 5. Toutes les images sont acquises dans les mêmes conditions expérimentales. L'échelle des signaux est la même pour les quatre images.

Nous avons vu précédemment que la détermination des longueurs de nanotubes dans les fractions contenant les plus petits SWNTs pose de nombreux problèmes en microscopie AFM. Cela est lié à la difficulté de déconvoluer les images par la forme de la pointe et de préparer des échantillons à partir d'une solution diluée de très petits nanotubes. Nous ne sommes pas parvenus à obtenir des images des fractions inférieures à

F7. Or, comme cela a été écrit précédemment, nous avons prélevé dans le tube d'ultracentrifugation une fraction placée au dessus de F7 notée F5. L'image photothermique de cet échantillon est présentée Figure V-14 et nous y observons des signaux issus de nanotubes ultracourts individuels. L'histogramme cumulé des signaux correspondant aux fractions 5, 7 et 9 présenté sur la Figure V-15 montre bien que le signal moyen des nanotubes dans la fraction 5 est inférieur à celui des nanotubes dans la fraction 7 lui-même inférieur au signal des nanotubes dans la fraction 9. Nous n'avons cependant pas pu obtenir un spectre d'absorption de ces fractions. Nous ne pouvons donc pas déterminer la correction à apporter aux signaux PHI sur ces fractions. Malgré tout, la valeur médiane de la distribution des signaux photothermiques montre que la longueur moyenne des nanotubes dans la fraction 5 est inférieure celle dans la fraction 7 qui est inférieure à celle dans la fraction 9. Au final, nous pouvons donc affirmer que les fractions 5 et 7 contiennent des nanotubes de plus en plus courts avec des longueurs significativement inférieures à 20 nm.

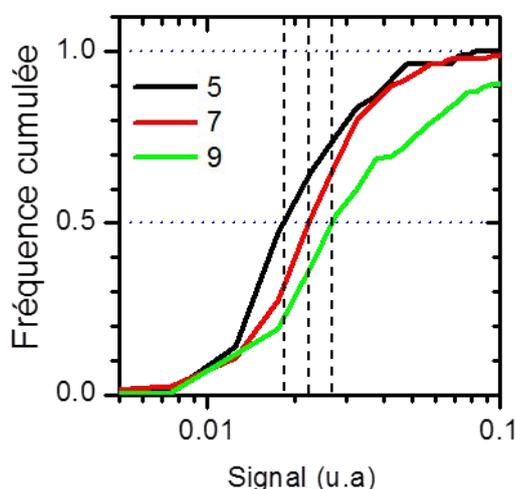


Figure V-15 : Histogrammes cumulés des signaux photothermiques des fractions 9, 7 et 5.

La méthode d'imagerie photothermique apparaît prometteuse pour l'évaluation de la longueur de petits nanotubes ($L < 20 \text{ nm}$). En effet, elle est plus discriminante que l'AFM et devrait permettre de mesurer leur longueur avec une meilleure fiabilité car elle n'est pas liée à une déconvolution par la taille de l'appareil de mesure. De plus, la détermination des signaux PHI est réalisée de manière systématique numériquement et n'introduit donc pas de biais de mesure opérateur dépendant comme c'est le cas en AFM. Pour poursuivre ces travaux il semble tout d'abord intéressant d'utiliser des échantillons plus monodisperses en chiralité (nanotubes CoMoCat). En réalisant l'étude des signaux photothermiques à deux longueurs d'ondes différentes, le biais de mesure éventuel lié au décalage des bandes d'absorption des petits tubes vers les basses longueurs d'ondes devrait pouvoir être annulé. En effet, lorsque les nanotubes sont excités hors résonance, leur section efficace d'absorption est indépendante de leur longueur.

V.5. Bilan du chapitre 5

Nous avons présenté un protocole de préparation de nanotubes de carbone ultracourts permettant de préparer des échantillons de longueur significativement inférieure à 20 nm avec une assez faible dispersion des longueurs (~ 70 %). La caractérisation de la longueur des nanotubes présents dans de tels échantillons repose principalement sur la microscopie à force atomique. Cette méthode assez difficile à mettre en œuvre n'est pas très fiable pour des longueurs inférieures à 20 nm, nous proposons donc d'utiliser le microscope photothermique pour mesurer la longueur des nanotubes. Le signal photothermique des nanotubes de carbone excités à résonance doit être proportionnel à leur longueur. Actuellement, la grande variabilité des chiralités présentes dans nos échantillons complique la mesure des longueurs par notre méthode optique. Néanmoins, l'utilisation de nanotubes riches en une chiralité (CoMoCat) devrait rapidement permettre de surmonter ce problème. De plus, l'étude des signaux photothermiques de nanotubes de carbone ultracourts excités hors résonance semble aussi être une voie prometteuse pour la mesure de leurs longueurs.

Ce travail démontre la preuve du principe de la détection photothermique des nanotubes ultracourts (longueur inférieure à 20 nm). En utilisant un laser de chauffage dans le proche infrarouge, proche de la première transition optique des ces objets, où la section efficace d'absorption est plus importante qu'à la seconde transition optique, nous pourrions les détecter avec une meilleure sensibilité. Ces longueurs d'ondes pénètrent plus profondément dans les milieux biologiques, la détection photothermique de nanotubes ultracourts excités dans le proche infrarouge pourrait ainsi permettre d'utiliser ces nano-objets comme de nouvelles sondes dans les échantillons biologiques épais tels que les tissus.

Conclusion et perspectives

Bilan des résultats présentés

Au cours de cette thèse, nous avons présenté des optimisations de méthodes de microscopie optiques en champ lointain basées sur l'absorption du point de vue de la sensibilité et du caractère quantitatif. Ces méthodes ont l'avantage d'accéder non seulement à divers nano-objets fluorescents mais aussi à des nano-objets peu ou pas luminescents. Elles sont de surcroît tout à fait adaptées à la détection et à la caractérisation de nano-objets individuels.

Le dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne permet de détecter une grande variété de nano-objets absorbants sur fond noir. Il repose sur la détection de la modification locale de l'indice de réfraction du milieu créée par effet photothermique autour d'un nano-objet. Nous avons cherché à améliorer sa sensibilité afin de permettre la détection de nano-objets faiblement absorbants de manière routinière. Pour cela, nous proposons un dispositif permettant d'exalter la réponse photothermique de nanoparticules d'or individuelles prises comme système modèle. Notre approche repose sur l'optimisation des propriétés thermiques du milieu hôte et en particulier sur sa capacité à voir son indice de réfraction modifié fortement par une petite modification de la température. En utilisant un cristal liquide thermotrope, le 5CB, présentant un gradient d'indice de réfraction avec la température un ordre de grandeur plus important que les milieux organiques utilisés habituellement (huile de silicone) à température ambiante, nous avons pu multiplier le signal photothermique d'une nanoparticule d'or par un facteur 4 par rapport aux conditions standard. De plus, nous avons mis en évidence une exaltation supplémentaire d'un facteur 3 lorsque milieu hôte est porté à une température proche de la température de transition de phase du cristal liquide où le gradient d'indice de réfraction avec la température est maximal. Nous avons cependant été contraint par le choix du 5CB puisque les molécules de 5CB présentent une absorption non négligeable à la longueur d'onde d'excitation utilisée pour détecter les nanoparticules d'or. Cette absorption induit un fond inhomogène sur les images qui peut masquer le signal de nano-objets très faiblement absorbants. Notre étude constitue cependant une preuve de principe sur l'utilisation de milieu à transition de phase pour repousser les limites de détectivité de l'imagerie photothermique hétérodyne.

Dans le contexte de la caractérisation des propriétés d'absorption des nano-objets, nous avons développé un dispositif visant à optimiser la sensibilité d'une méthode basée sur la détection différentielle de l'absorption d'un faisceau par un nano-objet dont la position spatiale est modulée. Notre dispositif utilise un modulateur acousto-optique pour moduler la position du faisceau sur l'échantillon à haute fréquence (100 kHz) et non celle du nano-objet. Il a permis de détecter des nanoparticules d'or individuelles de 10 nm de diamètre ainsi que de réaliser la mesure directe de leur section efficace d'absorption. La comparaison de la valeur de section efficace d'absorption mesurée et des résultats obtenus

par la théorie de Mie montre que notre dispositif est parfaitement adapté à ce type de mesures quantitatives.

La quantité de données sur les propriétés de relaxations vibrationnelles et de luminescence des nanotubes de carbone monoparois contraste avec le peu d'informations disponibles sur leurs propriétés d'absorption. De plus, les quelques données disponibles dans la littérature, sont généralement basées sur des méthodes indirectes ou sur des échantillons hétérogènes de sorte que les valeurs des sections efficaces d'absorption obtenues sont fortement dispersées. Nous avons utilisé notre dispositif d'absorption directe modulée pour réaliser la première mesure directe de la section efficace d'absorption à l'échelle du nanotube individuel dont la chiralité est parfaitement identifiée. La valeur obtenue est $\sigma_{abs} = (3,0 \pm 0,5) 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{atome de carbone}$ à la seconde transition optique de nanotubes (6,5) pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe du nanotube. Cette valeur est, comme attendu, significativement supérieure aux estimations précédentes réalisées sur des échantillons d'ensemble ou sur nanotubes individuels par des méthodes indirectes. De plus, nous avons pu réaliser la visualisation directe et la mesure de la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes grâce à la comparaison des images de luminescence et d'absorption directe modulée acquise sur un même nanotube. Pour des nanotubes en micelles de DOC déposés sur une surface, nous estimons la longueur de diffusion à 200 nm. Cette valeur est en excellent accord avec les résultats obtenus sur le même type de nanotubes.

Les marqueurs employés couramment en biologie pour les expériences de suivi de biomolécules uniques ont montré des limitations du fait de leurs propriétés photophysiques et de la gamme de longueurs d'ondes qu'ils utilisent. Dans ce contexte, nous avons développé de nouvelles nano-sondes présentant une signature optique plus adaptée : les nanotubes de carbone ultracourts. En effet, leurs résonances optiques stables dans la bande de transparence des tissus biologiques et leur faible encombrement stérique semblent prometteurs pour dépasser les limites des méthodes utilisant des marqueurs fluorescents ou des nanoparticules d'or. Nous avons mis au point un protocole basé sur la sonication forte et le tri en longueur des nanotubes qui a permis d'obtenir des nanotubes de longueur significativement inférieure à 20 nm. Les caractérisations ont été effectuées en AFM et en spectroscopie d'absorption d'ensemble. Nous proposons une troisième voie pour la caractérisation de ces échantillons : la microscopie photothermique hétérodyne. En effet, la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone excités à résonance étant proportionnelle à leur longueur, cette technique permet de réaliser une mesure comparative de la longueur des nanotubes présents dans nos échantillons. Cependant, la dispersion des chiralités présentes dans les échantillons de nanotubes étudiés au cours de cette thèse ne nous permet pas actuellement d'attribuer définitivement la longueur des nanotubes imagés par la méthode photothermique. L'utilisation d'échantillons de nanotubes riches en une seule chiralité (nanotubes CoMoCat) devrait rapidement permettre de dépasser cet obstacle.

Perspectives

Les méthodes de microscopie d'absorption mises au point au cours de cette thèse ont permis d'une part d'améliorer la sensibilité de la méthode d'imagerie photothermique et d'autre part de réaliser la mesure quantitative des propriétés d'absorption de nano-objets individuels. Elles soulèvent aussi de nouvelles perspectives et de nouvelles questions.

Dans la perspective d'une amélioration de la sensibilité du dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne pour la détection de petits nano-absorbeurs nous avons vu que l'utilisation du 5CB comme milieu hôte n'est pas idéale du fait de son absorption aux longueurs d'ondes visibles. Ce dispositif ne nous a pas permis de dépasser les limites actuelles de la détection photothermique hétérodyne pour imager, par exemple, différents types de molécules uniques. Il semble que les efforts doivent maintenant se concentrer sur l'utilisation d'autres cristaux liquides thermotropes non absorbants aux longueurs d'ondes considérées.

En imagerie photothermique hétérodyne, le nano-objet détecté se comporte comme une source de chaleur localisée de dimensions nanométriques. Dans ce contexte, pourquoi ne pas tirer parti de cet effet pour détecter des processus dépendants de la température ? Des observations préliminaires réalisées sur des cristaux liquides montrent que, pour des fortes intensités d'excitation et à des hautes fréquences de modulation du faisceau de chauffage, le signal photothermique présente un profil spatial particulier avec une chute du signal au centre de la tache image (Figure 1). La forte baisse du signal au centre de la tache focale semble liée au fait que les molécules de cristal liquide n'ont pas le temps de se réorienter entre deux périodes de modulation. Un tel effet devrait permettre de sonder les dynamiques de réorientation des molécules dans le cristal liquide aux échelles nanométriques.

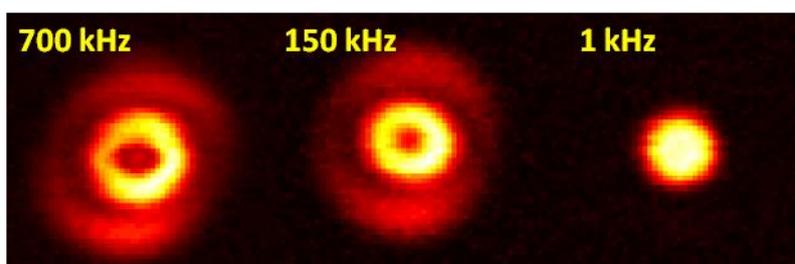


Figure 1 : Images photothermiques d'une nanoparticule d'or pour une forte intensité de chauffage à différentes fréquences de modulation. Lorsque la fréquence de modulation augmente, les particules de cristal liquide au voisinage proche de la nanoparticule n'ont pas le temps de se réorienter entre deux périodes de modulation et le signal chute alors drastiquement.

Le dispositif d'absorption directe modulé a permis de réaliser la première mesure directe de section efficace d'absorption sur nanotubes (6,5) individuels à leur seconde transition optique. En modifiant la longueur d'onde d'excitation, il deviendra possible de réaliser la mesure pour d'autres transitions ou pour d'autres chiralités de nanotubes. Nous pourrions ainsi observer si l'absorption des nanotubes est simplement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone qu'ils contiennent ou si les effets de confinement jouent un rôle dans l'exaltation de l'absorption des nanotubes. De plus, il semblerait intéressant

d'utiliser cette technique avec nos échantillons de nanotubes ultracourts pour étudier les effets de taille sur les propriétés d'absorption de ces objets [115].

Enfin, la préparation d'échantillons de nanotubes de longueur inférieure à 20 nm devrait permettre de les utiliser comme sondes pour le suivi de biomolécules individuelles dans des environnements biologiques. Les stratégies de fonctionnalisation de ces nanotubes sont en cours d'investigation avec nos collaborateurs du CRPP. Une fois cette fonctionnalisation par des anticorps réalisée, il sera rapidement possible d'utiliser les nanotubes comme sondes photothermiques pour le suivi de protéines individuelles dans des environnements biologiques épais comme des tranches de cerveau.

Bibliographie

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991).
- [2] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, 297 (2002) 593-596.
- [3] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, T.F. Heinz, The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons, *Science*, 308 (2005) 838-841.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 57-61.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56 (1986) 930-933.
- [6] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$, *Applied Physics Letters*, 44 (1984) 651-653.
- [7] S. Berciaud, L. Cognet, G.A. Blab, B. Lounis, Photothermal Heterodyne Imaging of Individual Nonfluorescent Nanoclusters and Nanocrystals, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 257402.
- [8] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis, Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles, *Nano Letters*, 5 (2005) 515-518.
- [9] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R.B. Weisman, B. Lounis, Absorption Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 7 (2007) 1203-1207.
- [10] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, P.V. Ruijgrok, M. Orrit, Room-Temperature Detection of a Single Molecule's Absorption by Photothermal Contrast, *Science*, 330 (2010) 353-356.
- [11] M.A. van Dijk, A.L. Tchegotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet, B. Lounis, Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006) 3486-3495.
- [12] W.E. Moerner, L. Kador, Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid, *Physical Review Letters*, 62 (1989) 2535-2538.

- [13] M. Orrit, J. Bernard, Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal, *Physical Review Letters*, 65 (1990) 2716-2719.
- [14] W.E. Moerner, M. Orrit, Illuminating Single Molecules in Condensed Matter, *Science*, 283 (1999) 1670-1676.
- [15] R.A. Keller, W.P. Ambrose, P.M. Goodwin, J.H. Jett, J.C. Martin, M. Wu, Single-Molecule Fluorescence Analysis in Solution, *Appl. Spectrosc.*, 50 (1996) 12A-32A.
- [16] S.W. Hell, Far-Field Optical Nanoscopy, *Science*, 316 (2007) 1153-1158.
- [17] M. Celebrano, P. Kukura, A. Renn, V. Sandoghdar, Single-molecule imaging by optical absorption, *Nat Photon*, 5 (2011) 95-98.
- [18] A.M. Smith, H. Duan, A.M. Mohs, S. Nie, Bioconjugated quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (2008) 1226-1240.
- [19] A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, P.J. Carroll, L.E. Brus, Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media, *Journal of the American Chemical Society*, 112 (1990) 1327-1332.
- [20] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, J.P. Hermier, Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 107403.
- [21] D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture, *Nano Letters*, 1 (2001) 207-211.
- [22] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 468-471.
- [23] P. Kukura, M. Celebrano, A. Renn, V. Sandoghdar, Imaging a Single Quantum Dot When It Is Dark, *Nano Letters*, 9 (2008) 926-929.
- [24] L. Groc, M. Lafourcade, M. Heine, M. Renner, V. Racine, J.-B. Sibarita, B. Lounis, D. Choquet, L. Cognet, Surface Trafficking of Neurotransmitter Receptor: Comparison between Single-Molecule/Quantum Dot Strategies, *The Journal of Neuroscience*, 27 (2007) 12433-12437.
- [25] P. Pierobon, G. Cappello, Quantum dots to tail single bio-molecules inside living cells, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 (2012) 167-178.
- [26] D.R.H. C. F. Bohren, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 1983.

- [27] K.-S. Lee, M.A. El-Sayed, Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 19220-19225.
- [28] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T.A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D.I. Gittins, K.S. Mayya, F. Caruso, Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles, *Physical Review B*, 70 (2004) 205424.
- [29] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, M. Orrit, Correlated Absorption and Photoluminescence of Single Gold Nanoparticles, *ChemPhysChem*, 12 (2011) 1536-1541.
- [30] S.T.C.M.J. Reich, *Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties*, 2004.
- [31] L. Van Hove, The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal, *Physical Review*, 89 (1953) 1189-1193.
- [32] J.W. Mintmire, C.T. White, Universal Density of States for Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 2506-2509.
- [33] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, 298 (2002) 2361-2366.
- [34] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, Are fullerene tubules metallic?, *Physical Review Letters*, 68 (1992) 631-634.
- [35] N. Hamada, S.-i. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, *Physical Review Letters*, 68 (1992) 1579-1581.
- [36] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters*, 60 (1992) 2204-2206.
- [37] T. Ando, Excitons in Carbon Nanotubes, *Journal of the Physical Society of Japan*, 66 1066.
- [38] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M.S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence, *Physical Review B*, 72 (2005) 241402.
- [39] F. Wang, D.J. Cho, B. Kessler, J. Deslippe, P.J. Schuck, S.G. Louie, A. Zettl, T.F. Heinz, Y.R. Shen, Observation of Excitons in One-Dimensional Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 99 (2007) 227401.
- [40] J. Lefebvre, J.M. Fraser, Y. Homma, P. Finnie, Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes: a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes, *Appl Phys A*, 78 (2004) 1107-1110.

- [41] S. Cambré, S.M. Santos, W. Wenseleers, A.R.T. Nugraha, R. Saito, L. Cognet, B. Lounis, Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 6 (2012) 2649-2655.
- [42] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes : Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, Berlin, 2008.
- [43] J.G. Duque, A.N.G. Parra-Vasquez, N. Behabtu, M.J. Green, A.L. Higginbotham, B.K. Price, A.D. Leonard, H.K. Schmidt, B. Lounis, J.M. Tour, S.K. Doorn, L. Cognet, M. Pasquali, Diameter-Dependent Solubility of Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 4 (2010) 3063-3072.
- [44] W. Wenseleers, I.I. Vlasov, E. Goovaerts, E.D. Obraztsova, A.S. Lobach, A. Bouwen, Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles, *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 1105-1112.
- [45] J. Mertz, *Introduction to Optical Microscopy*, Roberts, 2009.
- [46] S. Schultz, D.R. Smith, J.J. Mock, D.A. Schultz, Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97 (2000) 996-1001.
- [47] K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, V. Sandoghdar, Detection and Spectroscopy of Gold Nanoparticles Using Supercontinuum White Light Confocal Microscopy, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 037401.
- [48] V. Jacobsen, P. Stoller, C. Brunner, V. Vogel, V. Sandoghdar, Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface, *Opt. Express*, 14 (2006) 405-414.
- [49] A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect", *Applied Physics Letters*, 36 (1980) 130-132.
- [50] D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers, *Science*, 297 (2002) 1160-1163.
- [51] L. Cognet, C. Tardin, D. Boyer, D. Choquet, P. Tamarat, B. Lounis, Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in cells, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100 (2003) 11350-11355.
- [52] L. Cognet, S. Berciaud, D. Lasne, B. Lounis, Photothermal Methods for Single Nonluminescent Nano-Objects, *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 2288-2294.
- [53] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J.R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, M. Broyer, Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 127401.

- [54] D. Christofilos, J.C. Blancon, J. Arvanitidis, A.S. Miguel, A. Ayari, N. Del Fatti, F. Vallée, Optical Imaging and Absolute Absorption Cross Section Measurement of Individual Nano-objects on Opaque Substrates: Single-Wall Carbon Nanotubes on Silicon, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 1176-1181.
- [55] A.D. Jorio, Gene; Dresselhaus, Mildred S., *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, 2008.
- [56] S.M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, B. Lounis, All-Optical Trion Generation in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 107 (2011) 187401.
- [57] L. Colombier, J. Selles, E. Rousseau, J.S. Lauret, F. Vialla, C. Voisin, G. Cassabois, Detection of a Biexciton in Semiconducting Carbon Nanotubes Using Nonlinear Optical Spectroscopy, *Physical Review Letters*, 109 (2012) 197402.
- [58] T. Dürkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer, Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 4 (2003) 35-39.
- [59] R.E. Thompson, D.R. Larson, W.W. Webb, Precise Nanometer Localization Analysis for Individual Fluorescent Probes, *Biophysical Journal*, 82 (2002) 2775-2783.
- [60] C. Tardin, L. Cognet, C. Bats, B. Lounis, D. Choquet, Direct imaging of lateral movements of AMPA receptors inside synapses, *EMBO J*, 22 (2003) 4656-4665.
- [61] L. Cognet, L. Groc, B. Lounis, D. Choquet, Multiple routes for glutamate receptor trafficking: surface diffusion and membrane traffic cooperate to bring receptors to synapses, *Science's STKE : signal transduction knowledge environment*, 2006 (2006) pe13.
- [62] D. Lasne, G.A. Blab, S. Berciaud, M. Heine, L. Groc, D. Choquet, L. Cognet, B. Lounis, Single Nanoparticle Photothermal Tracking (SNaPT) of 5-nm Gold Beads in Live Cells, *Biophysical Journal*, 91 (2006) 4598-4604.
- [63] D. Lasne, G.A. Blab, F. De Giorgi, F. Ichas, B. Lounis, L. Cognet, Label-free optical imaging of mitochondria in live cells, *Opt. Express*, 15 (2007) 14184-14193.
- [64] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, M. Broyer, Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles, *Physical Review Letters*, 85 (2000) 2200-2203.
- [65] J.Y. Bigot, V. Halté, J.C. Merle, A. Daunois, Electron dynamics in metallic nanoparticles, *Chemical Physics*, 251 (2000) 181-203.
- [66] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Second Edition ed., 1959.
- [67] C.H. Chan, Effective absorption for thermal blooming due to aerosols, *Applied Physics Letters*, 26 (1975) 628-630.

- [68] S. Berciaud, D. Lasne, G.A. Blab, L. Cognet, B. Lounis, Photothermal heterodyne imaging of individual metallic nanoparticles: Theory versus experiment, *Physical Review B*, 73 (2006) 045424.
- [69] C. Saubade, Refrindexy laws and optical properties of water at various temperatures. II. Macroscopic approach, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17 (1984) 3507.
- [70] M. Selmke, M. Braun, F. Cichos, Gaussian beam photothermal single particle microscopy, *J. Opt. Soc. Am. A*, 29 (2012) 2237-2241.
- [71] M. Selmke, M. Braun, F. Cichos, Photothermal Single-Particle Microscopy: Detection of a Nanolens, *ACS Nano*, 6 (2012) 2741-2749.
- [72] M. Selmke, M. Braun, F. Cichos, Nano-lens diffraction around a single heated nano particle, *Opt. Express*, 20 (2012) 8055-8070.
- [73] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4212-4217.
- [74] A. Gaiduk, P.V. Ruijgrok, M. Yorulmaz, M. Orrit, Detection limits in photothermal microscopy, *Chemical Science*, 1 (2010) 343-350.
- [75] S. Punjabi, K. Muralidhar, P.K. Panigrahi, Buoyancy-induced convection in differentially heated superposed two fluid layers in a rectangular cavity, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 222 (2008) 919-933.
- [76] P.N. Dunlap, Glass flake reinforced composites as optical materials, *Appl. Opt.*, 30 (1991) 1701-1710.
- [77] S. Badaire, C. Zakri, M. Maugey, A. Derré, J.N. Barisci, G. Wallace, P. Poulin, Liquid Crystals of DNA-Stabilized Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, 17 (2005) 1673-1676.
- [78] N. Puech, E. Grelet, P. Poulin, C. Blanc, P. van der Schoot, Nematic droplets in aqueous dispersions of carbon nanotubes, *Physical Review E*, 82 (2010) 020702.
- [79] J. Deschamps, J.P.M. Trusler, G. Jackson, Vapor Pressure and Density of Thermotropic Liquid Crystals: MBBA, 5CB, and Novel Fluorinated Mesogens, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 3918-3926.
- [80] H. Ono, K. Shibata, Simple Determination of Thermal and Thermo-optical Constants of Liquid Crystals by Means of a Photothermal Self-diffracting Technique, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 186.

- [81] G. Ahlers, D.S. Cannell, L.I. Berge, S. Sakurai, Thermal conductivity of the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl, *Physical Review E*, 49 (1994) 545-553.
- [82] R.G. Horn, Refractive indices and order parameters of two liquid crystals, *J. Phys. France*, 39 (1978) 105-109.
- [83] J. Li, S. Gauzia, S.-T. Wu, High temperature-gradient refractive index liquid crystals, *Opt. Express*, 12 (2004) 2002-2010.
- [84] W.-S. Chang, S. Link, Enhancing the Sensitivity of Single-Particle Photothermal Imaging with Thermotropic Liquid Crystals, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 1393-1399.
- [85] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, W.E. Moerner, Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence, *Chemical Physics Letters*, 329 (2000) 399-404.
- [86] S. Berciaud, L. Cagnet, B. Lounis, Luminescence Decay and the Absorption Cross Section of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 101 (2008) 077402.
- [87] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, *Physical Review B*, 6 (1972) 4370-4379.
- [88] M.V. Uwe Kreibig, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- [89] G. Mie, Beiträge zur optik trüber medien, speziell koloidaler matallösungen, *Annalen der Physik*, 25 (1908).
- [90] M.F. Islam, D.E. Milkie, C.L. Kane, A.G. Yodh, J.M. Kikkawa, Direct Measurement of the Polarized Optical Absorption Cross Section of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 037404.
- [91] M. Zheng, B.A. Diner, Solution Redox Chemistry of Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 15490-15494.
- [92] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, *Science*, 297 (2002) 787-792.
- [93] L.J. Carlson, S.E. Maccagnano, M. Zheng, J. Silcox, T.D. Krauss, Fluorescence Efficiency of Individual Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 7 (2007) 3698-3703.
- [94] F. Schöppler, C. Mann, T.C. Hain, F.M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A.C. Ferrari, T. Hertel, Molar Extinction Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14682-14686.

- [95] T. Gokus, L. Cognet, J.G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, Mono- and Biexponential Luminescence Decays of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 14025-14028.
- [96] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature, *Nano Letters*, 6 (2005) 96-100.
- [97] D.Y. Joh, J. Kinder, L.H. Herman, S.-Y. Ju, M.A. Segal, J.N. Johnson, K.L. ChanGarnet, J. Park, Single-walled carbon nanotubes as excitonic optical wires, *Nat Nano*, 6 (2011) 51-56.
- [98] R.B. Weisman, S.M. Bachilo, Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot, *Nano Letters*, 3 (2003) 1235-1238.
- [99] S. Ghosh, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation, *Nat Nano*, 5 (2010) 443-450.
- [100] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 92 (2004) 257402.
- [101] C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict, S.G. Louie, Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 92 (2004) 077402.
- [102] L. Luer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes, *Nat Phys*, 5 (2009) 54-58.
- [103] L. Cognet, D.A. Tsyboulski, J.-D.R. Rocha, C.D. Doyle, J.M. Tour, R.B. Weisman, Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions, *Science*, 316 (2007) 1465-1468.
- [104] A.J. Siitonen, D.A. Tsyboulski, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, Surfactant-Dependent Exciton Mobility in Single-Walled Carbon Nanotubes Studied by Single-Molecule Reactions, *Nano Letters*, 10 (2010) 1595-1599.
- [105] J.J. Crochet, J.G. Duque, J.H. Werner, B. Lounis, L. Cognet, S.K. Doorn, Disorder Limited Exciton Transport in Colloidal Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, (2012).
- [106] J.J. Crochet, J.G. Duque, J.H. Werner, S.K. Doorn, Photoluminescence imaging of electronic-impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes, *Nat Nano*, 7 (2012) 126-132.
- [107] Z. Chen, K. Kobashi, U. Rauwald, R. Booker, H. Fan, W.-F. Hwang, J.M. Tour, Soluble Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 10568-10571.

- [108] X. Sun, S. Zanic, D. Daranciang, K. Welsher, Y. Lu, X. Li, H. Dai, Optical Properties of Ultrashort Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Capsules Down to Sub-10 nm, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 6551-6555.
- [109] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation, *Nat Nano*, 1 (2006) 60-65.
- [110] M.S. Arnold, S.I. Stupp, M.C. Hersam, Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients, *Nano Letters*, 5 (2005) 713-718.
- [111] J.A. Fagan, M.L. Becker, J. Chun, E.K. Hobbie, Length Fractionation of Carbon Nanotubes Using Centrifugation, *Advanced Materials*, 20 (2008) 1609-1613.
- [112] Y. Wang, X. Chen, Carbon nanotubes: A promising standard for quantitative evaluation of AFM tip apex geometry, *Ultramicroscopy*, 107 (2007) 293-298.
- [113] A.T. Winzer, C. Kraft, S. Bhushan, V. Stepanenko, I. Tessmer, Correcting for AFM tip induced topography convolutions in protein-DNA samples, *Ultramicroscopy*, 121 (2012) 8-15.
- [114] Y. Kuang, J. Liu, X. Sun, Ultrashort Single-Walled Carbon Nanotubes: Density Gradient Separation, Optical Property, and Mathematical Modeling Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012).
- [115] J.A. Fagan, J.R. Simpson, B.J. Bauer, S.H. De Paoli Lacerda, M.L. Becker, J. Chun, K.B. Migler, A.R. Hight Walker, E.K. Hobbie, Length-Dependent Optical Effects in Single-Wall Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 10607-10612.

Résumé : Si la microscopie de fluorescence est la plus couramment utilisée pour détecter des nano-objets individuels, les méthodes d'absorption permettent de s'affranchir de la photostabilité imparfaite des objets luminescents et d'accéder à d'autres objets en ne se limitant pas aux espèces luminescentes. Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à pousser les limites des méthodes basées sur l'absorption existantes en termes de sensibilité et de caractère quantitatif. La microscopie photothermique hétérodyne permet de détecter une grande variété de nano-objets absorbants sur fond noir. Nous présentons une nouvelle implémentation de cette technique permettant d'exalter la réponse photothermique de nanoparticules d'or individuelles autour de la transition de phase du milieu les entourant. Un gain d'un facteur 10 a été obtenu par rapport à un milieu classique. Afin de déterminer l'absorption de petits nano-objets à fort rapport d'aspect, comme les nanotubes de carbone, la détection directe est en revanche plus quantitative. En développant une méthode d'absorption à modulation spatiale optimisée, nous avons déterminé pour la première fois la valeur de la section efficace d'absorption de nanotubes de carbone (6,5) de manière absolue. Finalement, nous avons mis au point un protocole de préparation et de tri en longueur de nanotubes de carbone ultracourts. Les longueurs obtenues ont été caractérisées par spectroscopie, microscopies optique et à force atomique. Dans le futur, ces nanotubes pourront être utilisés comme sondes biologiques détectées par le dispositif photothermique. Les nanotubes possèdent en effet des résonances optiques dans le proche infrarouge correspondant à la plage de transparence des tissus biologiques.

Mots clés : microscopie de nano-objets individuels, absorption de nano-objets individuels, photoluminescence, effet photothermique, nanoparticules d'or, nanotubes de carbone.

Abstract : Absorption methods can overcome the limited photostability of luminescent nano-objects and allow for detection of non-luminescent ones, making it a desirable alternative to commonly used fluorescence microscopy for single particle detection. During this project, we optimized the sensitivity of existing absorption based methods and developed their use for quantitative applications. Photothermal heterodyne microscopy is a highly sensitive, "background-free" detection method that can be applied to a large variety of individual absorbing nano-objects. We implement a new version of this technique that enhances the photothermal response of single gold nanoparticles by using a phase transition in their surrounding environment. Compared to a standard medium, we demonstrate a 10 fold enhancement of the signal to noise ratio. On the other hand, for measurement of the absorption cross section of small, and high aspect ratio nano-objects, such as carbon nanotubes, direct detection is more quantitative. In pursuit of this goal, we developed an optimized modulated absorption method and used it to directly measure the absolute absorption cross section of (6,5) carbon nanotubes for the first time. Finally, we set up a protocol to prepare ultrashort carbon nanotubes and sort them by length. As they exhibit strong optical resonances in the near infrared corresponding to a transparency window in biological tissues, they will be useful as photothermally detected biological probes. These nanotubes were characterized spectroscopically, and by optical and atomic force microscopy.

Key words : single nano-objects microscopy, nano-objects absorption, photoluminescence, photothermal effect, gold nanoparticles, carbon nanotubes.